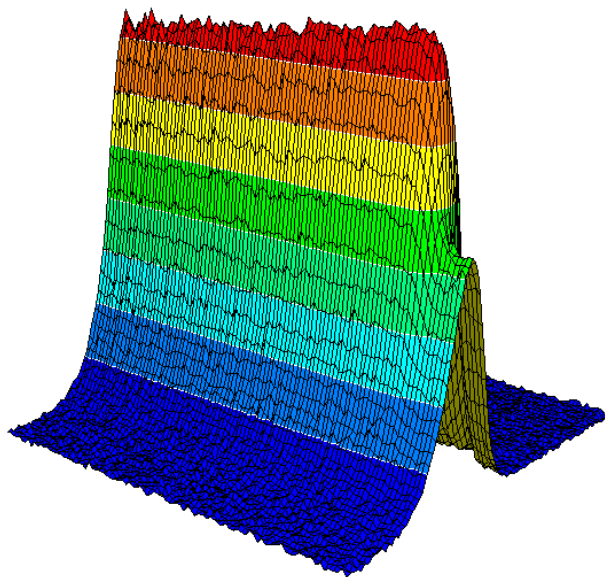


# **Einfluß von Stickstoff auf die Photolumineszenz von metastabilen III-V-Nitriden**

KRISTIAN HANTKE



Marburg/Lahn, 2005



# **Einfluß von Stickstoff auf die Photolumineszenz von metastabilen III-V-Nitriden**

DISSERTATION

zur Erlangung des  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(DR. RER. NAT.)

dem Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg



vorgelegt von  
**Kristian Hantke**  
aus Neubrandenburg

Marburg/Lahn, 2005

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation angenommen am:

28.11.2005

Erstgutachter :  
Zweitgutachter :

Prof. Dr. W. W. Rühle  
Prof. Dr. S. W. Koch

Tag der mündlichen Prüfung:

20.12.2005

*Für Ilka*

‘He who is certain he knows the ending of things when he is only beginning them is either extremely wise or extremely foolish; no matter which is true, he is certainly an unhappy man, for he has put a knife in the heart of *WONDER*.’

Tad Williams  
*The Otherland*



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen verdünnter III-V-Nitride</b>                        | <b>3</b>  |
| 2.1      | Stickstoff als isovalente Störstelle . . . . .                    | 3         |
| 2.2      | (GaIn)(NAs) . . . . .   | 10        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelles</b>  | <b>19</b> |
| 3.1      | Motivation . . . . .  | 19        |
| 3.2      | Experimenteller Aufbau . . . . .                                  | 22        |
| <b>4</b> | <b>Vergleich von (GaIn)As und Ga(NAs)</b>                         | <b>27</b> |
| 4.1      | Referenz: (GaIn)As/GaAs . . . . .                                 | 27        |
| 4.2      | III-V-Nitride: Ga(NAs) . . . . .                                  | 31        |
| <b>5</b> | <b>Tempern vs. Hydrogenierung</b>                                 | <b>35</b> |
| 5.1      | Hopping: Theoretische Modellierung . . . . .                      | 35        |
| 5.1.1    | Kinetische Monte-Carlo-Simulationen . . . . .                     | 36        |
| 5.1.2    | Ratengleichungsmodell . . . . .                                   | 39        |
| 5.2      | (GaIn)(NAs)/GaAs-Proben . . . . .                                 | 41        |
| 5.3      | Lokalisierung <i>oder</i> nichtstrahlende Rekombination . . . . . | 46        |
| 5.4      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .                            | 55        |
| <b>6</b> | <b>Einfluß der Dotierung im (GaIn)(NAs)-Materialsystem</b>        | <b>57</b> |
| 6.1      | Motivation: Solarzellen . . . . .                                 | 57        |
| 6.2      | (GaIn)(NAs)-Epischichten mit Mg/Te-Dotierung . . . . .            | 59        |
| 6.3      | Laserinduziertes „Ausheilen“ . . . . .                            | 63        |
| <b>7</b> | <b>Typ-I- und Typ-II-Banddiskontinuität in (GaIn)As/Ga(NAs)</b>   | <b>65</b> |
| 7.1      | Motivation . . . . .  | 65        |
| 7.2      | Experimentelle Ergebnisse . . . . .                               | 67        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 7.3      | Mikroskopische Vielteilchentheorie . . . . .                       | 74         |
| 7.3.1    | Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen . . . . .                    | 74         |
| 7.3.2    | Halbleiter-Lumineszenzgleichungen . . . . .                        | 78         |
| 7.4      | Vergleich von Experiment und Theorie . . . . .                     | 80         |
| 7.5      | Lokalisierung in (GaIn)As/Ga(NAs) . . . . .                        | 85         |
| 7.6      | Zusammenfassung . . . . .  | 89         |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>91</b>  |
| <b>A</b> | <b>Ergänzungen zum (GaIn)(NAs)-Materialsystem</b>                  | <b>95</b>  |
| A.1      | Dotierung: $R = A \cdot n + B \cdot n^2 + C \cdot n^3$ ? . . . . . | 95         |
| A.2      | Zeitaufgelöste PLE an (GaIn)(NAs)-Quantenfilmen . . . . .          | 99         |
| <b>B</b> | <b>Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore (BODIPY®)</b>                | <b>105</b> |
| B.1      | Motivation: BODIPY® als Fluoreszenzmarker . . . . .                | 105        |
| B.2      | Kristalline Bis(BF <sub>2</sub> )BDP-Fluorophore . . . . .         | 106        |
| <b>C</b> | <b>Phthalocyanin-Metallkomplexe (PcM)</b>                          | <b>111</b> |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                       | <b>115</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>119</b> |
|          | <b>Danksagung</b>  | <b>127</b> |



# 1 Einleitung

Die Entwicklung immer neuer opto-elektronischer Bauelemente hat in den letzten Jahrzehnten aus der Erde ein multimediales „Technotop“ werden lassen. Halbleiterheterostrukturen ermöglichten die Erfindung und Optimierung von hocheffizienten Lasern, wie sie heutzutage in jedem DVD-Laufwerk Einsatz finden. Aktuelle Leuchtdioden haben inzwischen einen um vieles höheren Wirkungsgrad als herkömmliche Lichtquellen und werden auf lange Sicht die Glühlampe verdrängen. Die wohl einschneidendste Veränderung unseres Alltags wurde 1992 ins Leben gerufen und hat seitdem die Kommunikationsstrategien der Menschheit auf den Kopf gestellt: das World Wide Web. Im Zuge der immer größeren Datenflut, die rund um den Globus schwappt, ist eines der wichtigsten Ziele heutiger Entwickler die Optimierung der Datenübertragung mittels Glasfaser. Die optische Telekommunikation stellt hohe Anforderungen an die als optische Datensender wirkenden Laser: Die Wellenlänge muß im Bereich  $\lambda = 1,3\mu\text{m}$  bzw.  $1,55\mu\text{m}$  liegen, da nur in diesem Bereich eine optimale Lichtleitung innerhalb der Glasfaser möglich ist. Weiterhin werden ein rundes Strahlprofil, eine hohe Temperaturstabilität, niedrige Schwellströme, eine hohe differentielle Verstärkung sowie möglichst kurze An- und Abklingzeiten der Laserpulse angestrebt.

In den letzten Jahren ist das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NAs), ein direkter Halbleiter aus der Gruppe der metastabilen III-V-Nitride, kometenhaft in den Olymp der begehrtesten Halbleiter aufgestiegen und verspricht, ähnlich Karriere zu machen wie sein großer Bruder GaAs. Auf der Basis von (GaIn)(NAs) sind inzwischen optimierte Oberflächenemitter mit  $\lambda = 1,3\mu\text{m}$  kommerziell erhältlich. Jüngst wurden optische Halbleiterverstärker präsentiert, die Licht regenerativ und rein optisch verstärken können. Zudem hat (GaIn)(NAs) das Potential für den Einsatz in resonatorverstärkten Photodetektoren. Die obigen drei Bauelemente decken somit bereits die wichtigsten Bereiche für eine rein optische Datenübertragung ab: Laser zum Senden, Verstärker zur Signalaufbereitung und Photodetektoren zum Empfangen.

Obwohl das (GaIn)(NAs)-Materialsystem sehr vielversprechend ist, sind viele grundlegende Fragen noch ungeklärt. Die Gruppe der III-V-Nitride zeigt eine Vielzahl völlig

neuartiger Eigenschaften, die auf den Einbau von Stickstoff zurückgeführt werden und zu großen Teilen noch nicht eindeutig geklärt sind. Das wichtigste Merkmal ist eine dramatische Verkleinerung der Bandlückenenergie beim Einbau von wenigen Prozent Stickstoff. Neben einer verstärkten Lokalisierung von Ladungsträgern aufgrund von mikroskopischer Unordnung ist v.a.<sup>1</sup> die Ausbildung verschiedener stickstoffgebundener, nichtstrahlender Rekombinationszentren entscheidend. Beides hinterläßt in den optischen Eigenschaften deutliche Spuren. Leider zeigen die Materialien je nach Wachstumsprozeß und Wachstumsbedingungen oft gegenteilige, optische Charakteristika. Um gerade das Zufallselement verschiedener Probenhersteller auszuschließen, werden in den folgenden Untersuchungen ausschließlich mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsene Halbleiter diskutiert<sup>2</sup>.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, inwieweit die Lokalisierung und die nichtstrahlende Rekombination als intrinsische Eigenschaften durch eine temperatur- bzw. wasserstofforientierte Nachbehandlung kontrolliert werden können. Zu diesem Zweck gibt Kapitel 2 eine kurze Einführung in die Grundlagen der metastabilen III-V-Nitride, während Kapitel 3 den experimentellen Aufbau für die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen vorstellt. In Abschnitt 4 werden die beiden Referenzsysteme (GaIn)As und Ga(NAs) behandelt. Daraufhin untersucht Kapitel 5 eine (GaIn)(NAs)-Probenserie und bestimmt auf der Basis eines Hüpf- bzw. Hoppingmodells mit Hilfe theoretischer Simulationen quantitativ, wie die Unordnung in diesem Materialsystem durch das Tempern bzw. Hydrogenieren der einzelnen Proben beeinflusst wird. Daran anknüpfend behandelt Abschnitt 6 den Einfluß der Dotierung auf die optischen Eigenschaften von (GaIn)(NAs)-Epischichten und stellt einen neuartigen, laserinduzierten Ausheilprozeß vor. In Kapitel 7 werden die experimentellen Ergebnisse für eine (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>-Probenserie mit Rechnungen einer mikroskopischen Vielteilchentheorie verglichen. Ziel ist die Bestimmung der Banddiskontinuitäten, die kritische Strukturparameter für die Bauelementkonzeption darstellen. Nach der Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Anhang weitere, bisher noch nicht eindeutig geklärte Fragen zum (GaIn)(NAs)-Materialsystem erörtert. Die Arbeit schließt mit einem interdisziplinären Kapitel über zeitaufgelöste Messungen an organischen Proben.

---

<sup>1</sup>v.a. = vor allem

<sup>2</sup>Die Proben wurden in der Gruppe von W. Stolz im ZML, Marburg gewachsen.

## 2 Grundlagen verdünnter III-V-Nitride

Was der Halbleiter Silizium (Si) in der Welt der Mikroelektronik ist, das ist Galliumarsenid (GaAs) in der Welt der Optoelektronik. Gegenüber Si hat es den Vorteil, ein optisch direkter Halbleiter zu sein. D.h., daß das Valenzbandmaximum und das niedrigste Leitungsbandminimum am  $\Gamma$ -Punkt ( $k = 0$ ) liegen und eine sehr effiziente Licht-Materie-Wechselwirkung gewährleistet ist. Obwohl GaAs unter den III-V-Halbleitern<sup>1</sup> der bekannteste Vertreter ist, haben sich in den letzten Jahren auch eine ganze Reihe optisch direkter, metastabiler Verbindungshalbleiter einen Namen gemacht. Metastabil bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Materialien sich aufgrund einer zu überwindenden Aktivierungsenergie nicht oder nur langsam in die von Temperatur und Druck bestimmte, stabile Phase umwandeln (vgl. Abschnitt 2.1). Wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften und ihres hohen Anwendungspotentials in der Optoelektronik haben insbesondere die verdünnten, metastabilen III-V-Nitride Aufmerksamkeit erregt. In diesem Kapitel soll vor allem die Rolle des Stickstoffs in solchen Verbindungshalbleitern näher beleuchtet werden, bevor im Anschluß daran das Materialsystem (GaIn)(NAs) und seine spezifischen Eigenschaften behandelt werden.

### 2.1 Stickstoff als isovalente Störstelle

Nachdem sich die Arsenide um GaAs bereits in den 1980er Jahren etabliert hatten, wurde in den frühen 1990er Jahren auch die Herstellung und Anwendung der optisch aktiven Nitride um GaN möglich. In diesem Zusammenhang begannen die ersten Versuche, mit Hilfe der III-V-Nitride die Lücke im sichtbaren Spektralbereich zwischen Arseniden und Nitriden zu schließen. Dazu war das Wachstum von ternären Verbindungshalbleitern der Form  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  nötig. In erster Linie kann  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  als Mischung aus den jeweiligen binären Komponenten GaAs und GaN verstanden werden, wobei der Parameter  $x$  das Mischungsverhältnis angibt. Befindet sich ein System aus zwei Komponenten A und

---

<sup>1</sup>III-V-Halbleiter = bestehen aus Elementen der Gruppe III und V des Periodensystems der Elemente.

B im thermodynamischen Gleichgewicht, so gibt die Thermodynamik Auskunft über die Wahrscheinlichkeit und Stabilität verschiedener Phasen der Verbindung  $A_xB_{1-x}$  in Abhängigkeit von Temperatur  $T$  und Druck  $p$ . Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die freie Gibbs'sche Energie

$$G = H - T \cdot S \quad (2.1)$$

minimal ist. Neben der Entropie  $S$  wird  $G$  auch durch die Enthalpie  $H = E + p \cdot V$  bestimmt, die ihrerseits von der inneren Energie  $E$ , dem Druck  $p$  und dem Volumen  $V$  des Systems abhängt. Werden die Komponenten A und B gemischt, so kann unter Umständen eine Mischungslücke auftreten, in der die gemischte Phase thermodynamisch nicht stabil ist und in ihre stabilen, entmischten Phasen separiert wird. Die freie Gibbs'sche Energie  $G$  ist für einen Verbindungshalbleiter  $A_xB_{1-x}$  mit Mischungslücke in Abbildung 2.1 auf der linken Seite skizziert. Die Punkte  $x(1)$  stellen die stabilen Phasen dar, wohingegen  $x(2)$  die Wendepunkte markiert, welche das Einsetzen der kontinuierlichen und spontanen Phasenseparation festlegen.

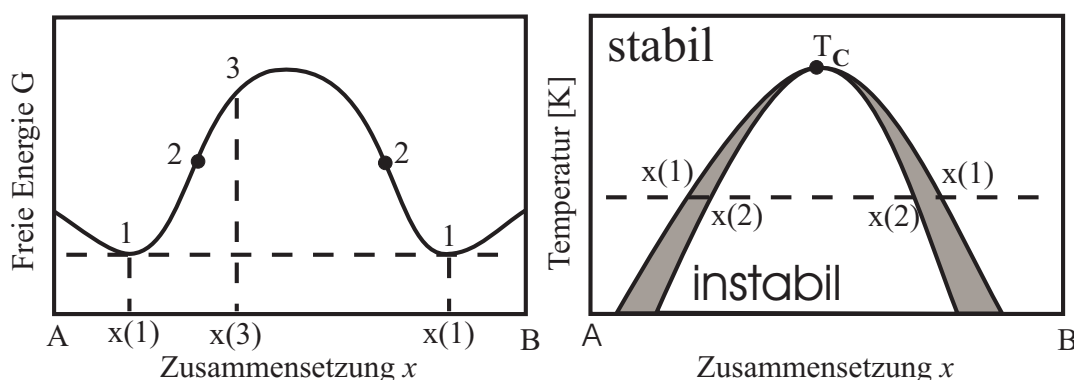


Abbildung 2.1: Thermodynamische Beschreibung metastabiler Verbindungen

Links - Freie Gibbs'sche Energie in Abhängigkeit von  $x$  für eine Verbindung mit Mischungslücke

Rechts - Schematisches Phasendiagramm einer metastabilen Verbindung.

Im Gegensatz zur spontanen Separation, d.h.  $x(3)$  mit  $G(x(3)) > G(x(2))$ , kommt es für Mischkristalle mit einer Zusammensetzung von  $x(1) < x < x(2)$  zu einer Metastabilität, da für die Phasenseparation eine hohe Aktivierungsenergie benötigt wird. Für verschiedene Temperaturen können nun die Stabilitätspunkte in einem Phasendiagramm aufgetragen werden (rechte Seite von Abbildung 2.1). Offensichtlich gliedert sich das Diagramm in einen stabilen, einen instabilen sowie einen hier grau dargestellten metastabilen Bereich. Die kritische Temperatur  $T_C$ , ab der die Komponenten A und B vollständig mischbar sind, liegt für das Ga(NAs)-Materialsystem im thermischen Gleichgewicht oberhalb von 10000 K [Sch99] und ist sowohl in der Molekularstrahl-Epitaxie (MBE, mo-

lecular beam epitaxy) als auch in der metallorganischen Gasphasen-Epitaxie (MOVPE, metal-organic vapor-phase epitaxy) nicht zugänglich. Um eine Entmischung der III-V-Verbindungshalbleiter beim Wachstum zu vermeiden, muß also weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht und bei geringeren Temperaturen, typischerweise um die 500°C (MOVPE) bzw. 400°C (MBE) gewachsen werden (siehe auch [Str99]).

Für die meisten ternären III-V-Verbindungshalbleiter, die eine Mischung von zwei binären Komponenten A und B darstellen, ändern sich die Eigenschaften des Gesamtsystems - z.B. die Gitterkonstante  $a$ , die Bandlückenenergie  $E_G$ , etc. - in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis  $x$ , das die Zusammensetzung von  $A_xB_{1-x}$  festlegt. Dabei läßt sich etwa die Gitterkonstante  $a(x)$  durch die Vegard'sche Regel bestimmen:

$$a(x) = x \cdot a_A + (1 - x) \cdot a_B \quad . \quad (2.2)$$

Desweiteren wird die Abhängigkeit der Energielücke  $E_G$  vom Mischungsverhältnis  $x$  über die empirischen Formeln

$$E_G(x) = x \cdot E_{G,A} + (1 - x) \cdot E_{G,B} + \Delta E_G(x) \quad (2.3)$$

$$\Delta E_G(x) = b(x) \cdot x(x - 1) \quad (2.4)$$

beschrieben, wobei  $\Delta E_G(x)$  über den Bandverbiegungskoeffizienten, den sog. Bowing-Koeffizienten,  $b(x)$  berechnet wird. Für viele Verbindungshalbleiter ist  $b(x) < 1$  eV und nahezu unabhängig von der Zusammensetzung  $x$ . Als Beispiel seien hier  $Al_xGa_{1-x}As$  ( $b = 0,127$  eV),  $Ga_{1-x}In_xAs$  ( $b = -0,477$  eV) und  $Al_{1-x}In_xP$  ( $b = 0,48$  eV) genannt [Don03].

In Abbildung 2.2 ist die Bandlückenenergie gegen die Gitterkonstante für verschiedene III-V-Halbleiter aufgetragen. Diese „Landkarte“ ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Herstellung und dem Design von Halbleiter-Heterostrukturen, da sie eine Abschätzung der strukturellen Verspannung<sup>1</sup> zuläßt und gleichzeitig eine Aussage über die spektral zugänglichen Bereiche der unterschiedlichen III-V-Halbleiter machen kann. Die Verbindungslinien stellen die jeweils ternären Materialsysteme dar, wobei optisch direkte und indirekte Halbleiter schwarz bzw. blau gekennzeichnet sind. Bei einem Vergleich der Positionen von GaAs und GaN in Abbildung 2.2 wäre zu erwarten, daß der Einbau von Stickstoff in GaAs zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt. Es zeigte sich jedoch bereits nach ersten Messungen von Absorption und Photolumineszenz (PL) an Ga(NAs)-Epischichten, daß es schon bei kleinsten Stickstoffkonzentrationen zu einer drastischen Rotverschiebung der Spektren kommt, was auch durch erste Superzellrechnungen be-

<sup>1</sup>tensile (kompressive) Verspannung =  $a_{Epilayer}$  kleiner (größer) als  $a_{Substrat}$

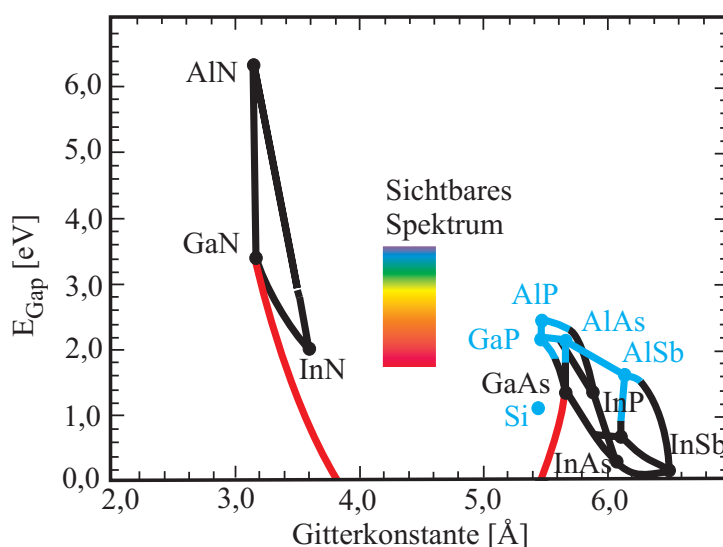


Abbildung 2.2: Diagramm zur Beschreibung der Energielücke  $E_G$  und der Gitterkonstante  $a$  für die wichtigsten III-V-Halbleiter. Verbindungslinien zwischen binären Halbleitern kennzeichnen die ternären Mischungsverhältnisse (blau = indirekter, schwarz = direkter Halbleiter, rot =  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ).

stätigt wurde [Wey92, Bel96]. Der Bowing-Koeffizient  $b(x)$  hängt überraschenderweise stark vom Mischungsverhältnis  $x$  ab und variiert zwischen 8 eV und 20 eV. In Abbildung 2.2 ist der ternäre Verbindungshalbleiter  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  durch die rote Linie gekennzeichnet. Offensichtlich ist der angestrebte sichtbare Spektralbereich mit diesem Materialsystem nur schwer zu erreichen.

Obwohl die verdünnten III-V-Nitride somit nicht mehr praktikabel sind für den Einsatz als optisch aktive Materialien im Sichtbaren, ist ihr Anwendungspotential in der Optoelektronik weitaus höher einzuschätzen. Mit dem Einbau von Stickstoff in GaAs ist es möglich, optisch direkte Halbleiter herzustellen, deren Bandlücke aufgrund des großen Bowing-Koeffizienten bis zu Wellenlängen um  $1,3\ \mu\text{m}$  und  $1,55\ \mu\text{m}$  verringert werden kann. Dieser Wellenlängenbereich ist für die Telekommunikation bzw. die Datenübertragung mittels Glasfaser eminent wichtig, da nur im nahen Infrarot die Glasfasern optimale Transmissionseigenschaften aufweisen: verschwindende Dispersion bei  $1,3\ \mu\text{m}$  bzw. minimale Absorption bei  $1,55\ \mu\text{m}$ .

| Atom | $r$ [Å] | EN   |
|------|---------|------|
| Ga   | 1,22    | 1,81 |
| In   | 1,63    | 1,78 |
| As   | 1,25    | 2,18 |
| N    | 0,71    | 3,04 |

Tabelle 2.1: Atomradius  $r$  und Elektronegativität  $EN$  für die Atome Ga, In, As und N ([Pau67])

Es bleibt jedoch die Frage, was die unerwartete Verkleinerung der Bandlücke verursacht. In Tabelle 2.1 sind zum Vergleich der Atomradius und die Elektronegativität für die Atome Ga, In, As und N angegeben. Stickstoff fällt sowohl durch einen sehr kleinen Atomradius auf, als auch durch die sehr hohe Elektronegativität. Demzufolge kommt es zu einer starken Störung des Kristallgitters, wenn Stickstoff auf einem Arsengitterplatz in die Matrix eingebaut wird. Es bildet sich eine isovalente bzw. isoelektronische Störstelle, aus welcher eine lokale Verzerrung des Gitters und des zugehörigen Coulomb-Potentials resultiert. Vergleicht man die Gitterkonstanten  $a$  der binären III-V-Halbleiter GaAs und c-GaN<sup>1</sup> (vgl. Tabelle 2.2), so wird deutlich, daß die Ga-N-Bindung wesentlich kürzer ist, als die zwischen Ga und As, was zu lokalen Spannungsfeldern in  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  führen muß. Da der Wachstumsprozeß rein statistischer Natur ist, werden die Stickstoffatome völlig zufällig an der Oberfläche des Halbleiters in die GaAs-Matrix eingebaut, woraus eine mikroskopische Legierungsunordnung bzw. ein mit Fluktuationen behaftetes, nichtperiodisches Coulomb-Potential resultiert. Dies geht einher mit der räumlichen Lokalisation von Ladungsträgern bzw. mit einer verstärkten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktionen am Ort der Störstelle.

|       | $E_G$ [eV] | $a$ [Å] | $d$ [Å] | $E_{chem}$ [eV] |
|-------|------------|---------|---------|-----------------|
| GaAs  | 1,42       | 5,65325 | 2,45    | -1,63           |
| InAs  | 0,36       | 6,0583  | 2,20    | -1,55           |
| c-GaN | 3,5        | 4,52    | 1,95    | -2,24           |
| c-InN | 1,9        | 4,98    | 2,14    | -1,93           |

Tabelle 2.2: Bandlücke  $E_G$  (300 K), Gitterkonstante  $a$ , Gleichgewicht-Bindungslänge  $d$  und Bindungsenergie  $E_{chem}$  für verschiedene binäre III-V-Halbleiter ([LB87, Vur03, Har89]).

Desweiteren kommt es zur Bildung von lokalisierten Zuständen innerhalb der Bandstruktur des Wirtskristalls, wobei die Zustände defektartig innerhalb der Bandlücke liegen können, aber auch resonant zu den bestehenden Bändern. Im Fall von  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  haben druckabhängige Experimente nicht nur gezeigt, daß einzelne N-Atome lokalisierte Zustände etwa 180 meV oberhalb der Leitungsbandkante von GaAs induzieren, sondern auch, daß mit zunehmender Stickstoffkonzentration Cluster- und N-N-Paarzustände auftreten, die bis knapp unterhalb des  $\Gamma$ -Punktes vom GaAs-Leitungsband (LB) reichen [Wol84, Liu90]. Wird der Stickstoffgehalt weiter erhöht, so beginnt die Absorptionskante im Bereich  $x \sim 0,2\%$ , zu kleineren Energien zu verschieben. Elektromodulierte Reflexionsspektren zeigten neben der rotverschiebenden Leitungsbandkante - auch  $E_-$  genannt - noch zwei weitere Signaturen [Per99]. Der Übergang bei der Energie  $E_- + \Delta_0$

<sup>1</sup>c-GaN = kubisches Kristallsystem mit Zinkblendestruktur, da die Struktur vom Wirtskristall GaAs vorgegeben wird.

resultiert aus dem Spin-Bahn-Split-Off-Band, einer intrinsischen Charakteristik der III-V-Halbleiter mit Zinkblendestruktur, wobei  $\Delta_0$  unabhängig von  $x$  ist. Dies impliziert, daß der Einbau von Stickstoff größtenteils Veränderungen im Leitungsband des Wirtskristalls hervorruft, ohne dabei die Valenzbandstruktur in stärkerem Maße zu beeinflussen. Die dritte Signatur, das sog.  $E_+$ -Band, verschiebt mit zunehmender Stickstoffkonzentration in dem Maße linear zu *höheren* Energien, wie das  $E_-$ -Band zu niedrigeren Energien schiebt.

Dieses Verhalten gab zu der Vermutung Anlaß, daß die ungewöhnlichen Eigenschaften in diesem Materialsystem durch einen *Level Repulsion*-Effekt verursacht werden [Sha99, Sue00]. Quantenmechanische Zustände, die in Resonanz zueinander sind und miteinander koppeln können, spalten im gekoppelten System in zwei neue Zustände auf, die ein ausgeprägtes Abstoßungsverhalten zeigen. Diese auch unter dem Namen *Anticrossing* bekannte Eigenschaft gekoppelter, quantenmechanischer Zustände ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

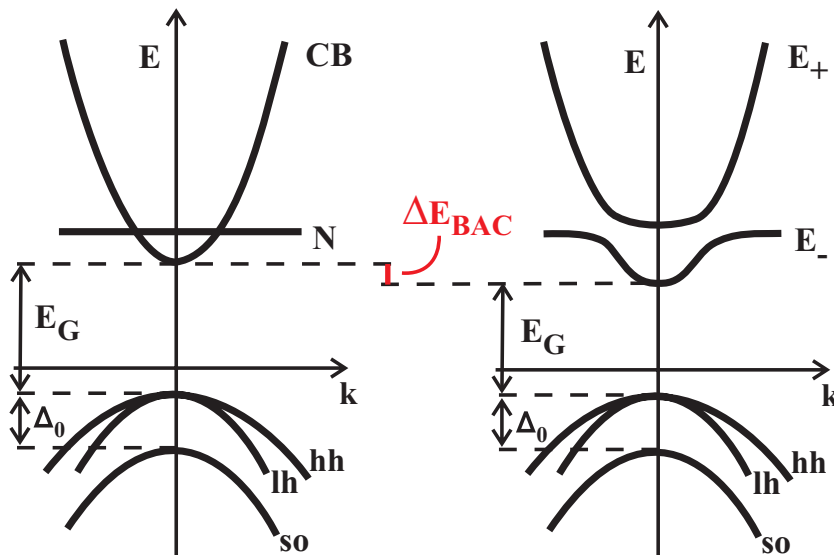


Abbildung 2.3: Band-Anticrossing-Modell für Ga(NAs)

In der stilisierten Bandstruktur sind die Valenzbänder (Schwerloch-, Leichtloch- und Split-Off-Band) sowie das Leitungsband von GaAs zu erkennen. Zusätzlich ist das Stickstoffstörstellenband eingezeichnet. Da die durch den Stickstoffeinbau hervorgerufene, lokale Gitterverzerrung sehr ausgeprägt ist, kommt es schon bei relativ kleinen Konzentrationen  $x \sim 0,2\%$  zum Überlapp der einzelnen Spannungsfelder bzw. zugehörigen lokalisierten Zustände. Die zunehmende Kopplung der einzelnen Zustände führt zur Ausbildung eines dispersionslosen Störstellenbandes (in Abbildung 2.3 mit N gekennzeichnet). Im Band-Anticrossing-Modell (BAC) kommt es nun zur Kopplung zwischen dem GaAs-Leitungsband und dem resonanten Stickstoffstörstellenband [Sha99]. Auf der rechten Seite von Abbildung 2.3 wird deutlich, wie die neuen Bänder,  $E_-$  und  $E_+$ , ent-



stehen und sich voneinander abstoßen. Dies hat die beobachtbare Rotverschiebung (Blauverschiebung) von  $E_-$  ( $E_+$ ) zur Folge und erklärt darüberhinaus auf sehr anschauliche Weise, weshalb die experimentell bestimmte, effektive Elektronenmasse von Ga(NAs) mit  $m_e^* \sim (0,12 \dots 0,19)m_0$  mindestens doppelt so groß wie die von GaAs ist [Hai00].

Das empirische BAC-Modell stellt einen effizienten Zugang zur Modellierung der Bandstruktur der III-V-Nitride dar. Um die resonanten Stickstoffzustände und ihre vielseitigen Wechselwirkungen zu implementieren, muß anstelle des für III-V-Halbleiter inzwischen etablierten 8-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamiltonian [Kan66, Men94] ein erweiterter 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamiltonian benutzt werden. Dieser beinhaltet nicht nur die jeweils spinentarteten drei Valenzbänder und das Leitungsband des Ausgangsmaterials sondern auch zwei zusätzliche stickstoffgebundene Zustände. In einer vereinfachten Variante betrachtet man das System aus Leitungs- und Stickstoffstörstellenband als entkoppelt bzw. unabhängig von den Valenzbändern [Tom04]. Damit reduziert sich der Hamiltonian auf die folgende Form:

$$H(x) = \begin{pmatrix} E_N + ak^2 & V_{NCB} \\ V_{NCB} & E_{CB} + bk^2 \end{pmatrix} . \quad (2.5)$$

Hierbei entspricht  $E_{CB}$  der Energie der delokalisierten GaAs-Matrixzustände an der Leitungsbandkante,  $E_N$  der Zustandsenergie der lokalisierten Stickstoffstörstelle und  $V_{NCB} \propto \sqrt{x}$  dem Wechselwirkungspotential zwischen dem Störstellen- und dem Leitungsband. Die Energiedispersion von LB und N-Störstellenband wird über die Parameter  $b = \hbar^2/2m_0m_{CB}^*$  bzw.  $a$  (typischerweise gleich Null) beschrieben. Um die Bandstruktur für das Gesamtsystem Ga(NAs) zu berechnen, muß der niedrigere Eigenwert  $E_-(k)$  für obigen Hamiltonian  $H(x)$  gefunden werden, wobei die gekoppelte Energiedispersion sich dann als

$$E_-(k) = E_- + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0 m_-^*} \quad (2.6)$$

schreibt. Hierbei wird der Eigenwert  $E_-$  bestimmt als:

$$E_- = \frac{E_N + E_{CB}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_N - E_{CB})^2 + 4V_{NCB}^2} . \quad (2.7)$$

Berücksichtigt man, daß  $E_N$  und  $E_{CB}$  jeweils von Materialparametern abhängen, die ihrerseits die Legierungseffekte, die axiale Verspannung und den hydrostatischen Druck beschreiben, so ist es möglich, nach dem Lösen der Eigenwertgleichung

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.8)$$

nicht nur die Energien für den Grundzustand und die angeregten Zustände anzugeben, sondern auch die Dispersion und die effektiven Massen.

Obwohl nun schon über 10 Jahre bekannt, ist die physikalische Erklärung für den großen Bowing-Koeffizienten und dessen starke  $x$ -Abhängigkeit in III-V-Nitriden immer noch nicht abschließend geklärt. Neben dem oben erwähnten BAC-Modell gibt es einen weiteren Ansatz, der mit Hilfe von LDA-Kalkulationen<sup>1</sup> versucht, die Fülle an gewonnenen Meßergebnissen theoretisch wiederzugeben [Mat99]. Dabei wird die Bildung des  $E_+$ -Bandes auf die stickstoffinduzierte Kopplung bzw. das Mischen der zu den verschiedenen Symmetriepunkten  $\Gamma$ , X und L gehörenden Zustände zurückgeführt. Darüberhinaus bilden Stickstoffclusterzustände knapp unterhalb der Leitungsbandkante das Störstellenband  $E_-$  aus. Nach neueren Untersuchungen und Modellrechnungen ist die korrekte theoretische Beschreibung mit großer Sicherheit eine Mischung aus beiden Ansätzen [Ken01]. Nichtsdestotrotz wurden die BAC-Rechnungen bereits sehr erfolgreich eingesetzt, um die Eigenschaften von (GaIn)(NAs), einem der interessantesten III-V-Nitride, zu modellieren [Tom05]. Dieses bemerkenswerte Materialsystem soll im weiteren näher beleuchtet werden.

## 2.2 (GaIn)(NAs)

Es gibt vielfältige kompositorische Möglichkeiten für das Wachstum optisch direkter III-V-Nitride, deren Bandlücken vom Nahinfrarot bis in den UV-Bereich variieren können (vgl. Abbildung 2.2). Schon allein dadurch sind diese Verbindungshalbleiter für den Einsatz in der Optoelektronik sehr interessant. Zusätzlich liegen die Gitterkonstanten von Silizium und GaAs in erreichbarer Nähe, so daß zum Beispiel Ga(NAs) mit einem Stickstoffanteil von 20% pseudomorph, gitterangepaßt auf Si abgeschieden werden kann. Eine mögliche Verbindung der optisch aktiven III-V-Halbleiter mit dem Material, das die moderne Mikroelektronik begründet hat, würde einer optoelektronischen Revolution gleichkommen. Die in diese Richtung gehenden Wachstumsversuche stecken jedoch noch in den Kinderschuhen.

Neben Silizium ist GaAs der Halbleiter, der heute durch langjährige Fortschritte in der Prozeßtechnik in immer höherer Qualität hergestellt wird und mit immer größeren Substratscheiben (sog. *Wafer*) zu einem wichtigen Ausgangspunkt für das Wachstum neuer Verbindungshalbleiter geworden ist. Das quaternäre  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$  ist solch ein neuer Halbleiter und entsteht durch Zugabe von geringen Stickstoffkonzentrationen in eine (GaIn)As-Matrix. Die mit dem N-Einbau verbundenen, in Teil 2.1 am Beispiel von Ga(NAs) beschriebenen Effekte (stickstoffinduzierte Bildung neuer Bänder, Bandlückenverkleinerung, etc.) konnten auch bei (GaIn)(NAs) eindeutig nachgewiesen werden

---

<sup>1</sup>LDA = Local Density Approximation

[Per99, Sha99, Buy04a]. Insbesondere der ungewöhnliche Anstieg der effektiven Elektronenmasse gekoppelt mit einer starken Nichtparabolizität des Leitungsbandes ist Gegenstand vieler theoretischer und experimenteller Untersuchungen [Lin99, Ski02, Mis04], wobei auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen BAC-Modell bzw.  $10 \times 10\text{-}\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Rechnungen und Experiment hergestellt werden konnte [Tom05].

$\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$  hat gegenüber Ga(NAs) den Vorteil, daß mit zwei Mischungsparametern  $x$  und  $y$  der Verbindungshalbleiter gitterangepaßt zu GaAs gewachsen werden kann, ohne in der Wahl der Bandlücke eingeschränkt zu werden. In Abbildung 2.4 ist die Bandlückenenergie  $E_G(300\text{K})$  in Abhängigkeit von der In- und N-Konzentration dargestellt [Tix05]. Wird der Stickstoffanteil  $x$  erhöht, was einem horizontalen Verlauf in Abbildung 2.4 entspricht, so zeigt auch (GaIn)(NAs) ein ausgeprägtes *bandgap bowing*, d.h. Biegeverhalten der resultierenden Bandlückenenergie. Die gestrichelte Linie entspricht der jeweiligen Zusammensetzung für ein pseudomorphes, verspannungsfreies Wachstum auf GaAs.

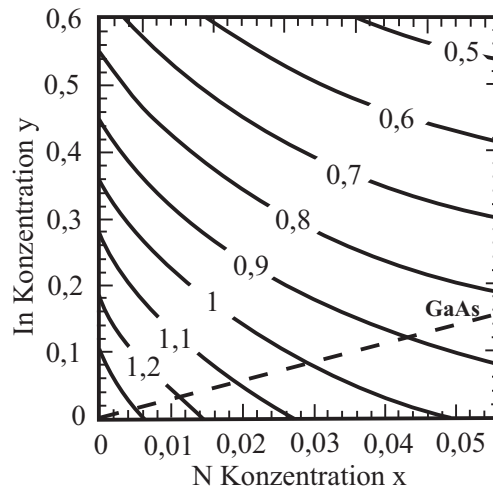


Abbildung 2.4: Bandlücke  $E_G$  von  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$  bei  $T = 300\text{K}$  in Abhängigkeit von der In- und N-Konzentration. Für die gestrichelte Linie ist (GaIn)(NAs) gitterangepaßt zu GaAs. (aus [Tix05])

Der für das Wachstum zugängliche Parameterraum wird jedoch durch die intrinsische Metastabilität des Materials stark eingeschränkt. Genauere Untersuchungen haben gezeigt, daß es eine vom In-Gehalt abhängende, kritische Stickstoffkonzentration gibt, bis zu der versetzungsfreie Kristalle mit guter struktureller Qualität herstellbar sind. Oberhalb dieser Grenze ( $x_{crit} \sim 3\%$  für  $y \sim 15\%$ ) erleidet die Struktur einen morphologischen Phasenübergang, was einer intensiven Umstrukturierung des Materials entspricht [Höh98]. Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lassen den Schluß zu, daß nicht die integrierte Verspannung des Kristalls oder eine Phasenseparation in GaN- und GaAs-artige Bereiche als Erklärung dienen kann, sondern daß die Ursache mit ho-

her Wahrscheinlichkeit in den lokalen, durch die Stickstoffatome hervorgerufenen Verspannungsfeldern zu suchen ist [Koc02]. VFF-Superzell-Rechnungen (VFF, valence force field) sehen eine Korrelation zwischen diesen Verspannungsfeldern und dem energetisch begünstigten Einbau der Stickstoffatome in Form von Ketten entlang der kristallographischen [001]-Richtung [Vol05, Rub04].

(GaIn)(NAs) hat sehr viele vorteilhafte Materialeigenschaften, die in optoelektronischen Anwendungen zum Tragen kommen. Insbesondere als Lasermaterial für die Wellenlängen um  $1,3\,\mu\text{m}$  und  $1,55\,\mu\text{m}$  ist es von Bedeutung. Es wurden inzwischen sowohl elektrisch als auch optisch gepumpte Kantenemitter und VCSEL<sup>1</sup> mit (GaIn)(NAs) als aktiver Schicht präsentiert [Kon96, Ell99, Rie00]. Als Lasermaterial besitzt (GaIn)(NAs) eine große Temperaturstabilität aufgrund eines großen Leitungsband-Offsets, der zu einem guten Ladungsträger-Confinement führt. Darüberhinaus ist die hohe effektive Elektronenmasse für den Lasing-Prozeß und dessen Dynamik förderlich, da die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Dynamik der Interband-Übergänge direkt von der Differenz zwischen Elektronen- und Lochmassen abhängen. Die VCSEL-Fabrikation profitiert direkt von der GaAs-Gitteranpassung, da hierbei die hochentwickelten (AlGa)As/GaAs-Braggspiegel mit ihrem großen Brechungsindexkontrast im gleichen epitaktischen Wachstumsschritt in die Laserstruktur integriert werden können.

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Photovoltaik. Der Einbau einer (GaIn)(NAs)-Zelle in eine herkömmliche (GaIn)P-GaAs-Tandemzelle kann die interne Quanteneffizienz bis auf über 70% steigern, da (GaIn)(NAs) die langen Wellenlängen ( $\lambda > 850\,\text{nm}$ ) absorbiert, für welche die darüberliegenden Schichten transparent sind [Kur99]. (GaIn)(NAs) kann auch als Basis in Heterobipolar-Transistoren (HBT) eingesetzt werden, um Bauelemente mit sehr niedrigen Einsatzspannungen realisieren zu können [Cha00]. Es sei noch erwähnt, daß (GaIn)(NAs) inzwischen auch erfolgreich als sättigbarer Absorber (SESAM, semiconductor saturable absorber mirror) für das passive Mode-Locking von Festkörper- und Faserlasern im Nahinfrarot Verwendung findet [Liv04, Cal04]. Dabei zeichnet es sich vor allem durch eine geringe Verlustleistung und PL-Abfallzeiten im ps-Bereich aus. Neuerdings werden ebenfalls optische Halbleiterverstärker - sog. SOA's (semiconductor optical amplifiers) - aus (GaIn)(NAs) entwickelt, um zum Beispiel optische Signale bei der Datenübertragung direkt, regenerativ und v. a. rein optisch verstärken zu können [Ale04, Cal04]. Aus jüngsten Untersuchungen ging hervor, daß sich (GaIn)(NAs) darüberhinaus in resonatorverstärkten Photodetektoren (RCE-PD, resonant-cavity-enhanced photodetector) für den Bereich  $\lambda \sim 1,55\,\mu\text{m}$  verwenden läßt [Han05]. Diese zeigten nicht nur eine hohe Quanteneffizienz sondern auch eine schnelle Signalantwort von unter 800 ps. Damit überstreicht das Materialsystem (GaIn)(NAs)/GaAs in sei-

---

<sup>1</sup>VCSEL = oberflächenemittierender Laser (vertical-cavity surface-emitting laser)

nen Anwendungsmöglichkeiten die ganze Palette der für die optische Datenübertragung mittels Glasfaser wichtigen Bauelemente: VCSEL zur Erzeugung der optischen Signale und zur effizienten Einkopplung in die Fasern, SOA's zur regenerativen, rein optischen Signalverstärkung und RCE-PD's für eine schnelle und sensitive Lichtdetektion. Das Ziel einer vollständig integrierten Verschaltung optisch aktiver Halbleiter-Strukturen (IOC, integrated optical circuit) ist damit in greifbare Nähe gerückt.

### Tempern

Um die strukturellen und optischen Eigenschaften der (GaIn)(NAs)-Bauelemente zu verbessern, wird sowohl bei der MBE als auch bei der MOVPE nach dem eigentlichen Wachstumsprozeß ein sog. Temper- oder Annealingschritt durchgeführt. Dabei wird die Halbleiterstruktur für eine gewisse Zeit bei höheren Temperaturen (hier: über 700°C) zu- meist unter einer Arsen-stabilisierten Atmosphäre aufgeheizt. Ein sehr häufig zu beobachtendes Merkmal getemperter Proben ist ihre verbesserte Photolumineszenzeffizienz. Dies wird auf die thermisch aktivierte Beseitigung von Punktdefekten und anderen nicht-strahlenden Rekombinationszentren zurückgeführt [Xin99, Alb02]. Da sich mit steigender Wachstumstemperatur der Haftkoeffizient von Stickstoff verringert und damit seine Desorption von der Oberfläche begünstigt wird, ist das Temperaturfenster bei MOVPE und MBE relativ niedrig ( $T \sim 525^\circ\text{C}$  bzw.  $425^\circ\text{C}$ ). Folglich sind die adsorbierten Atome in ihrer Beweglichkeit auf der Substratoberfläche eingeschränkt, was wiederum bedeutet, daß während des Wachstums Stickstoff zunehmend auf Gitterzwischenplätzen (engl. interstitials) eingebaut wird. Zusätzlich erhöht sich die Zahl der Ga-Fehlstellen, die als effektive Lochfallen im Kristallgitter fungieren [Li01]. Dies führt zu einer sukzessiven Verschlechterung der optischen Eigenschaften, insbesondere der Photolumineszenzeffizienz. Durch das anschließende Tempern werden nicht nur Gitterdefekte und Versetzungen ausgeheizt, sondern darüberhinaus werden die Ga-Fehlstellen aufgefüllt und auf Gitterzwischenplätzen sitzender Stickstoff diffundiert auf freie Gruppe-V-Gitterplätze [Li01], was zu einer verbesserten Kristallqualität und zu besseren optischen Eigenschaften führt.

Für getemperte (GaIn)(NAs)-Proben sind die in Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen gefundenen, spektralen Signaturen gegenüber den unbehandelten (engl. as grown) Proben teilweise bis zu mehr als 70 meV zu höheren Energien verschoben [Kla01]. Die theoretische Beschreibung dieses Phänomens gestaltet sich schwierig, und es werden noch verschiedene Modelle diskutiert. Dabei muß bedacht werden, daß je nach gewählten Temper-Bedingungen unterschiedliche Mechanismen zum Tragen kommen können. Neben den intrinsischen Wachstumsunterschieden von MBE und MOVPE gibt es eine Flut von Parametern wie Temperatur, Druck, stabilisierende Atmosphäre und Zeit, die das Annealing beeinflussen.

Neben möglichen Mechanismen, wie makroskopischer In- und N-Interdiffusion zwischen Quantenfilm und Barriere [Alb02, Ng05, Pen05] oder Stickstoff-Inhomogenitäten bis hin zur Clusterbildung [Hie03], beschreibt ein weiterer Ansatz die experimentellen Ergebnisse als eine neue, intrinsische Materialeigenschaft von (GaIn)(NAs). Während sich bei den ersten Erklärungen die Zusammensetzung des Materials mesoskopisch ändert bzw. es zu phasenseparativen Prozessen kommt, basiert letzteres Modell auf einer mikroskopischen Migration des Stickstoffs von Ga-reichen in In-reiche Umgebungen [Kla01, Kur01].

Beim Wachstum von (GaIn)(NAs) wird Stickstoff an der Kristalloberfläche fast ausschließlich in Ga-reichen Umgebungen eingebaut, da die chemische Bindungsenergie  $E_{chem}$  für eine Ga-N-Bindung wesentlich höher ist als für eine In-N-Bindung (vgl. Tabelle 2.2). Beim schichtweisen Aufwachsen der Halbleiterstrukturen werden die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche durch sofortiges Überwachsen eingefroren, wobei die Besetzung der fünf möglichen Nächste-Nachbar-Konfigurationen<sup>1</sup> nicht nur von der chemischen Bindungsenergie sondern auch von der durch  $x$  und  $y$  bestimmten Konfigurationswahrscheinlichkeit abhängt. Im dreidimensionalen Kristallgitter entscheidet

| Lokale Konfiguration              | $E_{strain}$ | $\Delta E_{strain}$ | $\Delta E_{chem}$ | $\Delta E$ |
|-----------------------------------|--------------|---------------------|-------------------|------------|
| N-Ga <sub>3</sub> In <sub>1</sub> | 1,28         | -0,55               | 0,23              | -0,32      |
| N-Ga <sub>2</sub> In <sub>2</sub> | 0,92         | -1,05               | 0,46              | -0,59      |
| N-Ga <sub>1</sub> In <sub>3</sub> | 0,61         | -1,50               | 0,69              | -0,81      |
| N-Ga <sub>0</sub> In <sub>4</sub> | 0,39         | -1,86               | 0,92              | -0,94      |

Tabelle 2.3: Verspannung  $E_{strain}$ , Energiegewinn für Verspannung  $\Delta E_{strain}$  und Bindungsenergie  $\Delta E_{chem}$  sowie Gesamtenergiebilanz  $\Delta E$  [eV] für verschiedene Nächste-Nachbar-Konfigurationen in (GaIn)(NAs) bezogen auf N-Ga<sub>4</sub>In<sub>0</sub> (aus [Rub04, Rub05c]).

die Differenz aus chemischer Bindungsenergie und der Verspannungsenergie, die in der lokalen Verzerrung des Kristallgitters gespeichert ist, ob die eine oder die andere Bindung bevorzugt wird. Da die Bindungslänge von GaN wesentlich kleiner ist als bei InN, kommt es in Ga-reichen Nächste-Nachbar-Konfigurationen lokal zu einer besonders ausgeprägten Gitterverzerrung. In Tabelle 2.3 ist die Energiebilanz für die verschiedenen Konfigurationen bezüglich N-Ga<sub>4</sub>In<sub>0</sub> mittels Superzellrechnungen bestimmt worden [Rub04, Rub05c]. Demnach werden im Kristall In-reiche Umgebungen energetisch begünstigt. Wird dem Kristall während des Temperns Energie in Form von Wärme zugeführt, vollziehen die Stickstoffatome aufgrund der lokalen Verspannung und der integrierten Kristallverspannung [Ram05] einen Platzwechsel von Ga- zu In-reichen Konfigurationen. Dabei diffundiert Stickstoff über die thermisch erzeugten Arsen-Leerstellen des Gruppe-V-Untergitters [Koc02].

<sup>1</sup>Ga<sub>4</sub>In<sub>0</sub>, Ga<sub>3</sub>In<sub>1</sub>, Ga<sub>2</sub>In<sub>2</sub>, Ga<sub>1</sub>In<sub>3</sub> und Ga<sub>0</sub>In<sub>4</sub>

Die räumliche Periodizität des Kristallgitters wird beim N-Einbau gestört, wodurch neue energetische Zustände gebildet werden, deren Wellenfunktionen am Ort des Stickstoffatoms lokalisiert sind. Die Energie dieser dispersionsfreien Zustände hängt dabei von der Nächste-Nachbar-Konfiguration ab. Mit Superzellrechnungen, die innerhalb des vollständigen  $sp^3s^*$ -Tight-Binding-Modells durchgeführt wurden, konnten die Zustandsenergien der fünf möglichen Konfigurationen in Abhängigkeit von  $x$  und  $y$  bestimmt werden [Lin99, Kla01].

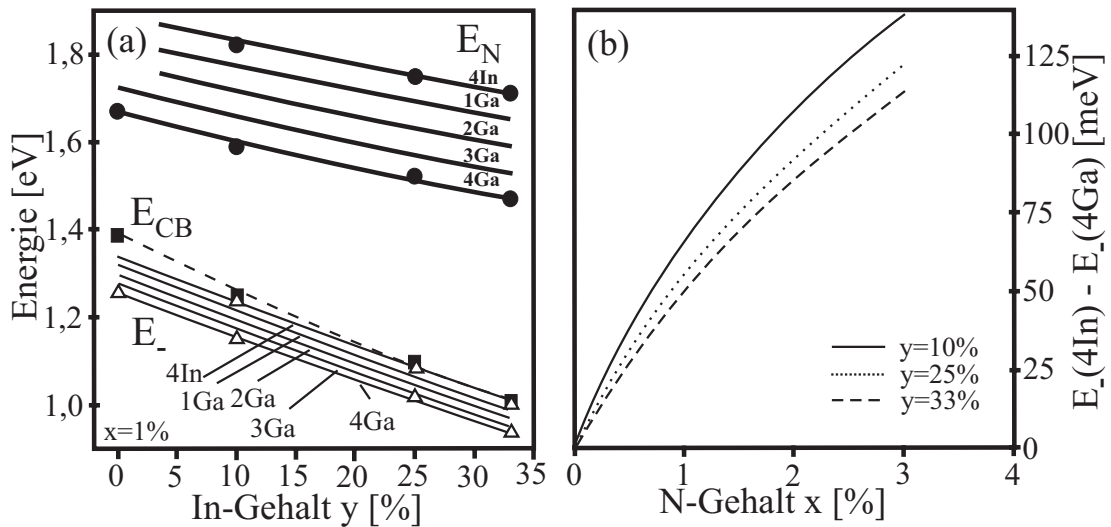


Abbildung 2.5: Ergebnisse aus Superzellrechnungen für die Leitungsbandstruktur von (GaIn)(NAs): (a) Störstellenenergie  $E_N$  und neue Leitungsbandkante  $E_-$  in Abhängigkeit vom In-Gehalt, (b) Energiedifferenz zwischen den  $E_-$ -Bandkanten der  $Ga_4In_0$ - und der  $Ga_0In_4$ -Konfiguration in Abhängigkeit vom N-Gehalt (aus [Kla01]).

In Abbildung 2.5(a) sind das (GaIn)As-Leitungsband (CB), die stickstoffinduzierten Störstellenbänder  $E_N$  und die aus der Bandabstoßung resultierenden  $E_-$ -Bänder in Abhängigkeit vom In-Gehalt dargestellt, wobei der lokalisierte N-Zustand für  $Ga_4In_0$  ungefähr 220 meV tiefer liegt als für  $Ga_0In_4$ . Die Energiedifferenz der beiden extremalen  $E_-$ -Bandkanten ist in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt in Abbildung 2.5(b) aufgetragen. In diesem Zusammenhang ist die durch das Tempern hervorgerufene Blauverschiebung der Leitungsbandkante folgendermaßen zu verstehen: Bei der Erhitzung des Kristalls kommt es zu einer Migration der Stickstoffatome, so daß das Maximum der Verteilungsfunktion in Richtung  $Ga_0In_4$  wandert. Im selben Maße verlagert sich der Schwerpunkt der spektralen Signaturen zu höheren Energien, weil die Störung des Kristalls und damit die Wechselwirkung zwischen Stickstoffstörstellenband und (GaIn)As-Leitungsband sukzessive abnimmt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> $V_{Nc} \sim 2,00 \text{ eV} \cdot \sqrt{x}$  für  $Ga_4In_0$  im Vergleich zu  $V_{Nc} \sim 1,35 \text{ eV} \cdot \sqrt{x}$  für  $Ga_0In_4$

### Hydrogenierung

Die vielfältigen Störungen bzw. Veränderungen in der Bandstruktur verdünnter III-V-Nitride basieren auf der geringen Größe und der hohen Elektronegativität des isovalenten Stickstoffatoms. Neuere Experimente, bei denen der Halbleiter einer intensiven Bestrahlung mit Wasserstoffionen ausgesetzt wird, haben überraschend gezeigt, daß der in die Struktur diffundierte Wasserstoff die Eigenschaft besitzt, über die Bildung von N-H-Komplexen den Stickstoff zu passivieren und damit die stickstoffinduzierten Änderungen vollständig rückgängig zu machen [Bon03, Cia05b, Fow05, Jan02, Kla03].

Atomarer Wasserstoff besitzt eine ausgesprochen große, chemische Reaktivität, da er sehr klein ist und nur ein Elektron die unterste s-Schale besetzt. Ein Beispiel für seine chemische Affinität sind z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Konsequenz aus der leichten Beweglichkeit und der schnellen Adsorption von Wasserstoffatomen auf Oberflächen ist, daß Proben, die mittels MOVPE gewachsen wurden, standardmäßig eine hohe Konzentration von auf Zwischengitterplätzen sitzendem Wasserstoff aufweisen, da typischerweise  $H_2$  als Trägergas verwendet wird. Weiterhin diffundieren H-Atome sehr leicht durch Halbleiter hindurch, wobei sie in großem Maße chemische Komplexe mit tiefen Störstellen und Dotierstoffen ausbilden. Obige Hydrogenierungsexperimente beweisen, daß für den Einbau von Wasserstoff nicht unbedingt freie Bindungen (engl. dangling bonds) vorhanden sein müssen. Anscheinend ist auch ein Aufbrechen bestehender Bindungen möglich, solange die neu gebildeten Komplexe im Kristallgitter energetisch begünstigt werden und zumindest thermisch metastabil sind.

Aktuell werden intensive Modellrechnungen durchgeführt, um die mannigfaltigen Ergebnisse aus Messungen der IR-Absorption, Photolumineszenz, Ramanspektroskopie oder strukturellen Röntgenabsorption (XANES, x-ray absorption near-edge structure) theoretisch wiedergeben zu können. Durch den Vergleich von Theorie und Experiment wäre damit eine Aussage über die Struktur der N-H-Komplexe möglich, die für die Passivierung des Stickstoffs verantwortlich sind. Relativ frühzeitig wurde deutlich, daß das Auftreten verschiedener möglicher N-H-Komplexe empfindlich davon abhängt, bei welcher Energie die Fermi-niveaus der einzelnen Schichten liegen, welcher Art und Stärke die Dotierung ist, und welche Dosis an Wasserstoffionen in den Kristall implantiert wurde. So bilden sich z.B. bei geringen H-Dosen vorrangig positiv geladene Monohydrogenkomplexe der Form  $N-H(BC)$ , wobei sich das gebundene Wasserstoffatom auf der Bindungsmitte (BC, bond center) zwischen Ga und N befindet [Kim02]. Im Gegensatz dazu entstehen bei höheren Wasserstoffkonzentrationen Dihydrogen-Komplexe. Es stellt sich jedoch heraus [Bon02, Kim02], daß ein H-N-H-Komplex in Form zweier an ein N-Atom gebundener Wasserstoffatome in Ga(NAs) instabil ist. Energetisch begünstigt ist dagegen der Komplex  $N-H_2^*(BC-AB_N)$ . In Abbildung 2.6(a) ist seine molekulare Struktur bildlich darge-



stellt. Das in der Mitte zwischen Ga und N gebundene Wasserstoffatom bildet mit dem an der antibindenden Seite des Stickstoffs gebundenen H-Atom sozusagen einen gelockerten  $H_2$ -Verbund um das N-Atom.

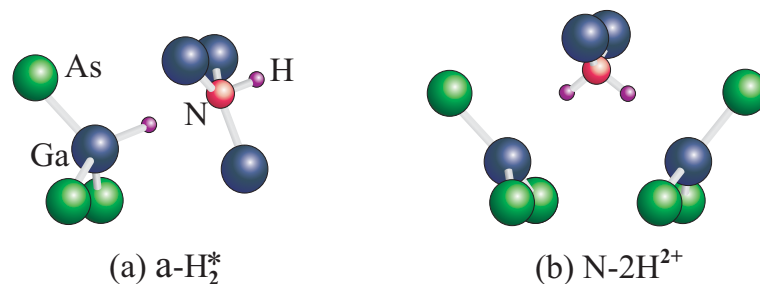


Abbildung 2.6: Dihydrogen-Komplexe in Ga(NAs) (aus [Du05]).

Widersprüchlich zu diesen theoretischen Ergebnissen sind jedoch die in den IR-Spektren fehlenden Ga-H-Signaturen sowie die aus neuesten XANES-Messungen extrahierten Symmetriebedingungen. Anhand eines genaueren Vergleichs von Theorie und Experiment hat sich jüngst ein völlig neuartiger, gewinkelter  $N-2H_2^+$ -Komplex herauskristallisiert [Du05, Cia05a]. Ausgehend davon, daß die meisten H-Atome ursprünglich in einen zweifach geladenen  $N-2H_{BC}^{2+}$ -Komplex eingebaut werden, verhindert eine hohe kinetische Energiebarriere das Ausbrechen der H-Atome aus der  $N-2H_{BC}^{2+}$ -Struktur bzw. das Bilden des  $N-H_2^*(BC-AB_N)$ -Komplexes nach der Neutralisation des Wasserstoffs. Aus der schematischen Darstellung in Abbildung 2.6(b) wird ersichtlich, daß es zu einem Aufbrechen von zwei der vier verspannten Ga-N-Bindungen kommt, woraufhin im  $N-2H$ -Komplex eine schwache Ga-Ga-Bindung neu ausgebildet wird. Mittels dieser Struktur lassen sich die bis dato widersprüchlichen Ergebnisse, insbesondere die bei der Hydrogenierung auftretende Wiederherstellung von Bandlückenenergie und Gitterkonstante des Wirtskristalls, auf eindrucksvolle Weise erklären.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in der Optoelektronik mit dem Materialsystem (GaIn)(NAs)/GaAs nicht nur ein vielversprechender Kandidat für verschiedenste Anwendungen bereitsteht, sondern daß vor allem die gleichmäßige und kontinuierliche Beeinflussung der Materialcharakteristika völlig neuartige Bauelemente in Aussicht stellt. Mit Hilfe des Temperns läßt sich die mikroskopische Unordnung in Form der Nächste-Nachbar-Konfigurationen gezielt variieren, wobei Gitterkonstante, Verspannung, Bandlücke etc. anwendungsspezifisch optimiert werden können. Das dem Tempern entgegenwirkende Hydrogenieren der Halbleiterproben kann ebenfalls dazu benutzt werden, die Materialparameter nach dem eigentlichen Wachstumsprozeß noch gezielt zu verändern. Hierbei kommt der erstaunliche Umstand zum Tragen, daß die Implantation von Wasserstoff die vollständige Umkehr der durch den Stickstoffeinbau hervorgerufenen, kristallographischen Veränderungen bewirkt. Die Hydrogenierung ist ihrerseits kontinuierlich

beeinflußbar und zusätzlich vollständig reversibel. Durch das behutsame Aufheizen einer hydrogenierten Probe lassen sich die N-H-Komplexe thermisch zerlegen und der auf Zwischengitterplätzen sitzende Wasserstoff wird aus dem Kristall herausgetrieben, so daß die Materialparameter des ursprünglichen Materials wieder zum Vorschein kommen [Pol02].

## 3 Experimentelles

Wie im vorangehenden Kapitel ausführlich beschrieben, führt der Einbau von Stickstoff in eine III-V-Matrix zu starken Veränderungen in der Bandstruktur. Dabei ist eine Kombination unterschiedlichster experimenteller Verfahren notwendig, um den Einfluß der N-Atome in diesen verdünnt stickstoffhaltigen Verbindungshalbleitern im Detail zu charakterisieren. Exemplarisch seien hier Photolumineszenz-, Absorptions-, Röntgenspektroskopie- und photomodulierte Reflexionsmessungen genannt. In der vorliegenden Arbeit wurden neben zeitintegrierten Photolumineszenzmessungen vorrangig Experimente zur zeitaufgelösten Photolumineszenz (TRPL, time-resolved photoluminescence) durchgeführt.

### 3.1 Motivation

Photolumineszenz ist die Eigenschaft eines Materials, Photonen bestimmter Energie ( $E_{\text{Photon}} = h\nu > E_G$ ) zu absorbieren und seinerseits spontan Licht zu emittieren. Die ausgesendeten Photonen entstehen bei der strahlenden Rekombination von in energetisch höhere Zustände angeregten Elektronen und Löchern. Die grundlegende Dynamik der optisch angeregten Ladungsträger basiert auf Mechanismen mit sehr unterschiedlichen Zeitskalen:

#### 1. Thermalisierung und Relaxation

Wird der Halbleiter durch Absorption bzw. durch eine induzierte Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht, so stellt sich durch Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung in den Bändern sehr schnell (wenige 100 fs) ein Quasigleichgewicht ein, das durch die Quasi-Fermi-Verteilungen  $f_V$  bzw.  $f_L$  beschrieben werden kann. Nach dieser Thermalisierung kühlt das „heiße“ Ladungsträgersystem mittels Ladungsträger-Phonon-Streuung ab und relaxiert innerhalb einiger 100 ps an die jeweiligen Bandkanten [Hau94, Bal98]. Die Streuzeiten für die Streuung mit bei hohen

Temperaturen dominierenden, optischen Phononen sind um einiges größer als bei akustischen Phononen, die für  $T < 60\text{ K}$  zunehmend relevant werden. Aus der Relaxation an die Bandkante resultiert ein im Gegensatz zu den spektral breiten Absorptionsbanden schmalbandiges Photolumineszenzspektrum. In realen Verbindungshalbleitern mit mikroskopischer Legierungsunordnung bewirken Fluktuationen in der vorgegebenen Potentiallandschaft eine Verschiebung der Ladungsträger zu energetisch niedrigeren Zuständen (*band-tail states*) und damit eine gegenüber der Absorption rotverschobene PL (Stokes-Shift). Für hohe Ladungsträgerdichten kann die Relaxationszeit jedoch um Größenordnungen langsamer werden, weil es bei der Relaxation vieler „heißer“ Ladungsträger aufgrund der großen Anzahl von erzeugten optischen Phononen zur Reabsorption derselbigen kommen kann. Dieser unter dem Begriff *nichtthermische* Phononen bekannte Prozeß behindert die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts und wirkt sich auf das zeitliche Abklingverhalten und die Lebensdauer  $\tau_{RR}$  der strahlenden Rekombination bzw. der PL-Intensität nach einer optischen Anregung aus [Bal98].

#### 2. Strahlende Rekombination (RR, radiative recombination)

Schon während der Relaxation der Ladungsträger kommt es vermehrt zur strahlenden Rekombination freier Ladungsträger. Ladungsträger, die Zustände nahe der Bandkanten besetzen, können aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung gebundene Elektronen-Loch-Paare, Exzitonen, bilden. Neben der Emission aus gebundenen Exzitonen ist vor allem die strahlende Rekombination des korrelierten Elektron-Loch-Plasmas zu beachten. Diese überwiegt gerade bei höheren Ladungsträgerdichten [Hoy05]. Für tiefe Temperaturen liegt die strahlende Lebensdauer typischerweise im Bereich von einigen 10 - 100 ps, abhängig von der Überschußenergie, der Ladungsträgerverteilung in den Bändern und der Übergangswahrscheinlichkeit. In diese fließt neben dem Übergangs-Matrixelement, welches den Überlapp der einzelnen Zustands-Wellenfunktionen beschreibt, auch die Zustandsdichte  $D(E)$  ein<sup>1</sup> [Hau94].

Bei der Band-Band-Rekombination freier oder exzitonic gebundener Ladungsträger gilt es, zwischen direkten ( $\Delta k = 0$ ) und indirekten ( $\Delta k \neq 0$ ) Übergängen zu unterscheiden. Da für eine Zustandsänderung im Halbleiter Energie- und Impulssatz erfüllt sein müssen und zudem Photonen nur einen vergleichsweise kleinen Impuls  $k_\gamma$  besitzen, sind beim indirekten Übergang immer auch optische oder akustische Phononen beteiligt. Dieser Quasidrei-

---

<sup>1</sup> $D(E)$  ist die auf Energie- und Volumeneinheit bezogene Zahl der Zustände mit der Energie  $E$ .

teilchenprozeß hat eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit als eine direkte Interbandrekombination und somit auch eine deutlich längere Lebensdauer. Neben den direkten und indirekten Übergängen im  $\mathbf{k}$ -Raum gibt es zusätzlich auch direkte und indirekte Übergänge im Ortsraum. Halbleiter-Heterostrukturen, die aus epitaktischen Schichten unterschiedlicher Verbindungshalbleiter aufgebaut sind, werden in Strukturen vom Typ-I (direkt) bzw. Typ-II (indirekt) unterschieden (vgl. Kapitel 7), wobei auch hier die Übergangswahrscheinlichkeit des Typ-II-Halbleiters aufgrund des kleineren Wellenfunktionsüberlapps von räumlich getrenntem Elektron und Loch deutlich vermindert ist.

Streng genommen ist die theoretische Materialbeschreibung mittels einer aus der periodischen Fortsetzung des Kristallgitters gewonnenen Bandstruktur für Legierungshalbleiter nicht mehr gültig, da es in diesen unweigerlich zu lokalen, mikroskopischen Legierungsfluktuationen kommt. In gewissen Grenzen läßt sich das Problem mit der VCA-Methode (virtual crystal approximation) beheben, indem ein effektives Potential als lineare Interpolation der einzelnen binären Halbleiter in die Rechnungen mit einbezogen wird. In Bezug auf Störstellen sind die Modifikationen der lokalen Potentiallandschaft jedoch wesentlich gravierender. Zu möglichen Störstellen zählen Defekte (Versetzungen, Fehlstellen, Atome auf Zwischengitterplätzen), Fremdatome (Verunreinigung oder gezielte Dotierung), aber auch isovalente Störstellen wie das Stickstoffatom in den III-V-Nitriden. Die mikroskopische Störung des Kristallgitters resultiert in räumlich lokalisierten Zuständen, die im Impulsraum keine Dispersion zeigen und oft innerhalb der Bandlücke liegen. Da Störstellen im allgemeinen als effektive Ladungsträgerfallen gelten, nimmt die interne Quanteneffizienz bzw. die Stärke der PL mit zunehmender Defektdichte stark ab. Die Lokalisierung der einzelnen Ladungsträger führt üblicherweise zu einem kleineren Überlapp der Elektronen- und Loch-Wellenfunktion und damit zu einer Verringerung der RR-Rate  $r_{RR} \propto 1/\tau_{RR}$ . Stellen die lokalisierten Zustände einen effektiven, nichtstrahlenden Rekombinationspfad (NR, nonradiative recombination) dar, kann es jedoch zu einer drastischen Verkürzung der Gesamtlebensdauer kommen, da mit der NR-Lebensdauer  $\tau_{NR}$  gilt:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{RR}} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad . \quad (3.1)$$

Mit zeitaufgelösten PL-Experimenten wird das zeitliche Abklingen der Photolumineszenz nach optischer Anregung mit einem kurzen Laserpuls ermittelt. In den gewonnenen, transienten Daten befinden sich demnach Informationen über die Thermalisierung und Relaxation der Ladungsträger (Anstiegsflanke der PL) sowie über die strukturelle Qualität bzw. die Unordnung innerhalb des Materials (Abfallzeit der PL). Allerdings ist es häufig nur möglich, mit Hilfe der gezielten Variation der Probenparameter eine eindeutige Aussage über den jeweiligen Einfluß von RR und NR zu treffen. Dies ist insbesondere für optoelektronische Anwendungen von Bedeutung, für die eine hohe Intensität der PL

bzw. eine gute Quanteneffizienz  $\eta = \frac{r_{RR}}{r_{RR} + r_{NR}}$  benötigt wird. Um die intrinsischen Parameter eines Materialsystems letztlich zu quantifizieren, müssen die Erkenntnisse der TRPL-Experimente mit anderen Experimenten (Absorption, PR) verglichen werden. Zusätzlich sind die theoretischen Modelle inzwischen so weit fortgeschritten, daß ein Vergleich von Experiment und Theorie äußerst lohnend sein kann (vgl. Kapitel 5 und 7).

## 3.2 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau für die zeitintegrierten und zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen schematisch dargestellt. Zur optischen Anregung wird ein modengekoppelter Titan-Saphir-Laser verwendet<sup>1</sup>. Dieser wird mit Hilfe eines im Dauerstrichmodus (CW, continuous wave) betriebenen diodengepumpten Festkörperlaser optisch gepumpt. Im Ti:Saphir-Laser wird nur die räumliche Grundmode ( $TEM_{00}$ ) effektiv verstärkt, d.h. er arbeitet im Single-Mode-Betrieb. Der Laserstrahl hat einen Durchmesser von ca. 2 mm und eine sehr kleine Divergenz ( $<0.1^\circ$ ). Der Strahl ist in vertikaler Richtung linear polarisiert (Polarisationsgrad  $>99.8\%$ ). Das Laserlicht besteht aus kurzen Pulsen ( $<100$  fs) mit einer Repetitionsrate von 80 MHz. Die Emissionswellenlänge kann in einem Bereich von 740 nm bis 1000 nm frei eingestellt werden, wobei die Ausgangsleistung je nach Pumpleistung bis zu 2 W beträgt.

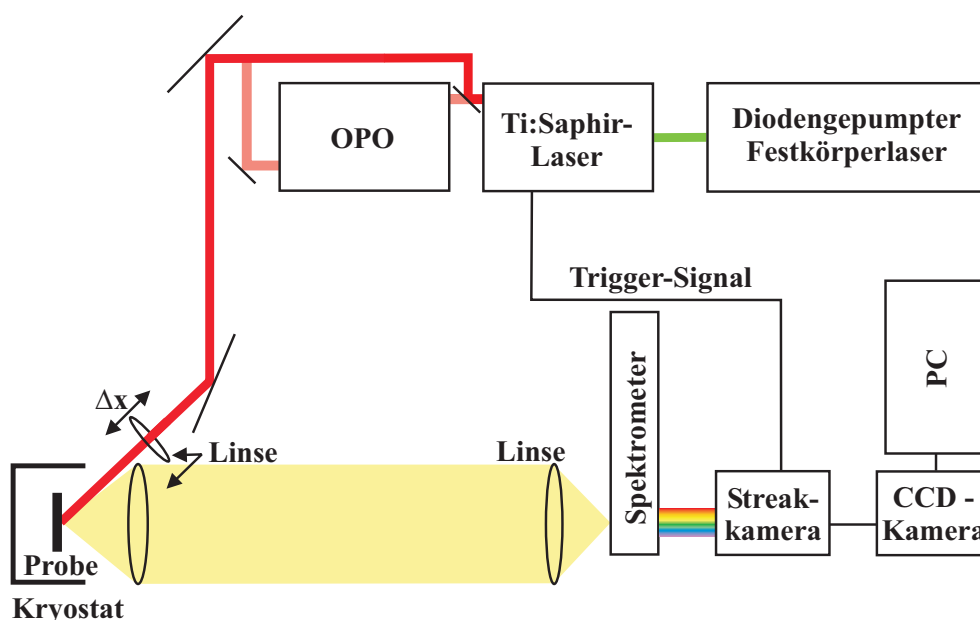


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau für die Messung von zeitaufgelöster Photolumineszenz mittels Schmierbildkamera

<sup>1</sup>Modell Tsunami von Spectra-Physics

Für die in Anhang A.2 gezeigten Daten, die auf Untersuchungen mittels Photolumineszenzanregespektroskopie (PLE, photoluminescence excitation) basieren, wurde ein optisch-parametrischer Oszillator (OPO) verwendet<sup>1</sup>. Der dem OPO zugrunde liegende Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß ein optisch nichtlinearer Lithiumtriborat-Kristall (LBO) in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur sowie der Polarisierung und dem Einfallswinkel des Pumplichtes dasselbige in zwei Lichtfelder niedrigerer Energie konvertiert. Während die Repetitionsrate und die Pulsdauer mit den Werten des Ti:Saphir-Lasers identisch sind, liegt die typische Ausgangsleistung des OPO nur noch bei ca. 300 mW. Dagegen wird der spektral zugängliche Bereich mit Hilfe des OPO vom Sichtbaren bis zu  $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$  erweitert.

Das gepulste Pumplicht von wahlweise Ti:Saphir-Laser bzw. OPO wird mit Hilfe einer 7,5 cm-Linse auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Probe befindet sich in einem Helium-Durchflußkryostaten, wobei die Probentemperatur über eine Temperaturkontrolle zwischen 10 K und 300 K eingestellt werden kann. Das PL-Signal der gekühlten Probe wird über eine 8 cm-Linse kollimiert und über eine 20 cm-Linse auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers fokussiert. Mit Hilfe eines 150 Striche/mm-Gitters wird das Signal spektral aufgespalten und in einer Schmierbildkamera<sup>2</sup> (engl. streak camera) zeitlich aufgelöst. Der Aufbau und die Funktionsweise der Streackkamera sind schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

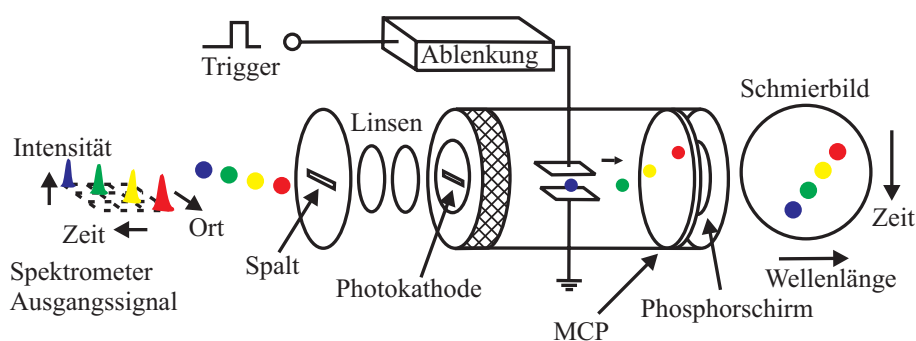


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau und Funktionsweise der Streackkamera

Mit Hilfe eines Linsensystems wird die spektral aufgespaltene PL auf die Photokathode der Streackkamera gebündelt. Die durch den lichtelektrischen Effekt in der Kathode erzeugten Elektronen werden über ein Anodengitter und eine daran angeschlossene Hochspannung beschleunigt. Es folgen zwei vertikal angebrachte, parallele Ablenkplatten. Für zeitintegrierte Messungen liegt im Fokus-Modus keine Ablenkspannung zwischen den Platten an, so daß die Elektronen ungehindert zu der Multi-Channel-Plate (MCP) gelangen, die durch Erzeugung sekundärer Elektronen das Signal verstärkt. Im Streak-Modus

<sup>1</sup>Modell Opal von Spectra-Physics

<sup>2</sup>Modell M1955 (Kathode S-1) von Hamamatsu

bzw. Synchroscan-Betrieb wird vom Ti:Saphir-Laser ein Triggersignal als Sinusspannung an die Platten angelegt, wobei der maximal nutzbare, lineare Anstiegsbereich etwa 2 ns beträgt. Je nach ihrer zeitlichen Verzögerung werden die Elektronen in der auf die Frequenz der Anregungspulse abgestimmten Streackkamera vertikal abgelenkt. Hinter dem Signalverstärker (MCP) befindet sich ein Phosphorfluoreszenzschirm, auf dem die Informationen über die spektral und zeitlich aufgelöste PL-Intensität räumlich kodiert werden. Das nachleuchtende Bild des Schirmes kann mit einer CCD-Kamera aufgenommen und mit Hilfe einer Framegrabberkarte samt Bildverarbeitungssoftware am PC ausgewertet werden. Das zeitliche Auflösungsvermögen ist über die Anstiegszeit der Ablenkspannung, die Spaltbreite und die Pixelgröße der CCD-Kamera bestimmt und beträgt bei diesem Aufbau etwa 10 - 20 ps. Das impliziert, daß Informationen über die Thermalisierung der Ladungsträger und teilweise auch deren Relaxation mit diesem experimentellen Aufbau nicht gewonnen werden können bzw. in der Zeitauflösung verloren gehen.

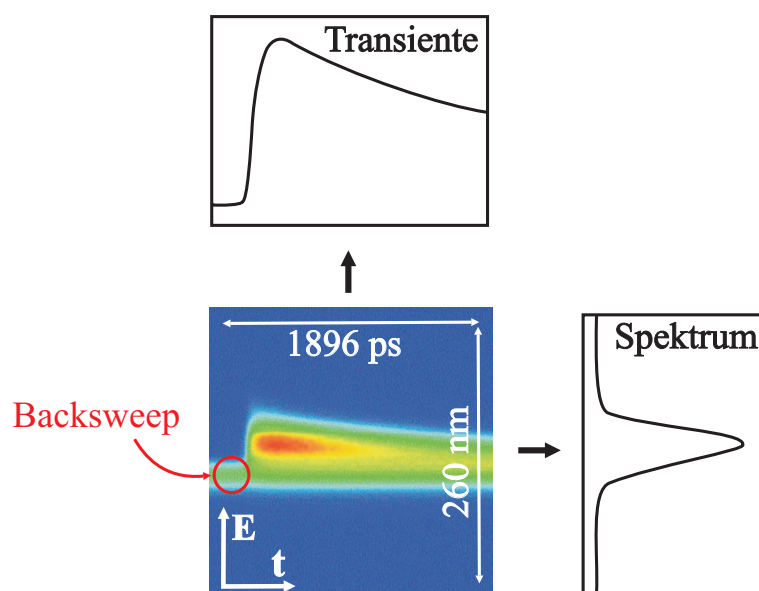


Abbildung 3.3: Typische Aufnahme einer Streackkamera und die daraus extrahierten spektralen bzw. transienten Daten.

In Abbildung 3.3 ist eine typische Aufnahme der Streackkamera wiedergegeben. Auf dem  $1024 \times 1024$ -Pixel umfassenden CCD-Chip wird in der Vertikalen ein spektraler Bereich von etwa 260 nm und in der Horizontalen ein zeitlicher Bereich von max. 1,9 ns abgebildet. Die Intensität ist dabei in Falschfarben kodiert (blau=geringe, rot=hohe Intensität). Wird nun über die Zeilen (Spalten) integriert, so läßt sich die (das) zugehörige Transiente (Spektrum) aus den Rohdaten extrahieren.

Bei genauerer Betrachtung der Schmierbildkameraaufnahme fällt auf, daß in dem mit einem Kreis markierten Bereich - also zu „negativen“ Zeiten vor der eigentlichen optischen



Anregung - bereits ein deutliches PL-Signal detektiert wird. Dieser Rücklauf (engl. *back-sweep*) ist ein intrinsisches experimentelles Artefakt der Streackkamera und soll hier etwas näher beleuchtet werden: Auf der linken Seite von Abbildung 3.4 ist die Entstehung des Rücklaufsignals schematisch dargestellt. Bei einer Repetitionsrate von 80 MHz beträgt die Zeit zwischen zwei Pulsen bzw. die Periodendauer des an der Streackkamera anliegenden, sinusförmigen Triggersignals 12,5 ns. Wird als Zeitnullpunkt der Detektion die steile Anstiegsflanke des PL-Signals definiert, so überfährt der vom PL-Signal erzeugte Elektronenstrahl in den ersten 1 – 2 ns den für die CCD-Kamera sichtbaren Bereich, der in der Abbildung durch die karierte Fläche repräsentiert wird.

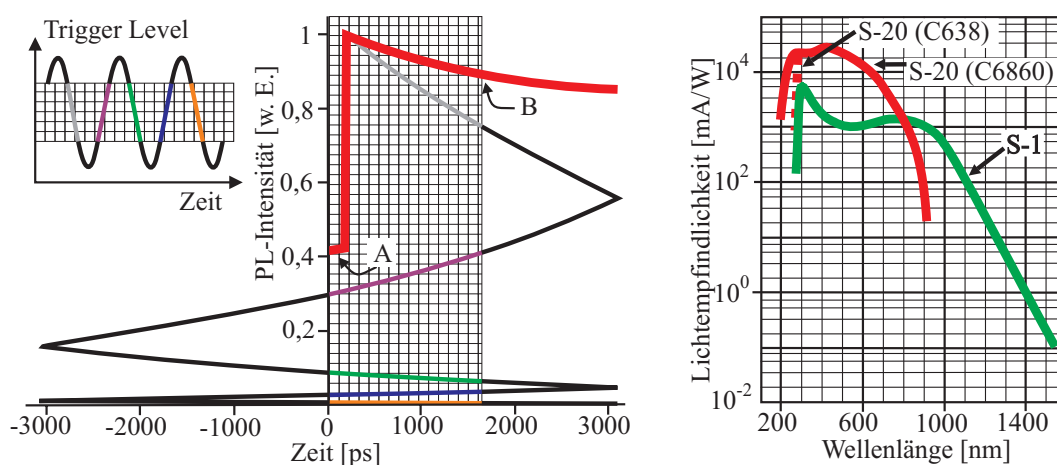


Abbildung 3.4: Relevante Korrekturen bei der Auswertung der Streackkamerabilder  
 Links - Approximation des Backsweepsignals über die Anpassung einer gefalteten, eindimensionalen Exponentialfunktion  
 Inset: Phasenlage des Triggersignals (karierte Fläche = Sichtbereich der CCD-Kamera)  
 Rechts - Wellenlängensensitivität verschiedener Streackkameraröhren

Aus dem im Inset dargestellten Phasenverlauf des Triggersignals wird deutlich, daß die Elektronen, nachdem der Umkehrpunkt der Ablenkung nach knapp 3 ns erreicht ist, nach der halben Periodendauer wiederum das Sichtfenster der CCD-Kamera diesmal in umgekehrter Richtung passieren. Besitzt nun die zu untersuchende Probe eine PL-Lebensdauer  $\tau$  von einigen Nanosekunden, so überlagern sich die PL-Signaturen der einzelnen Zeitabschnitte auf dem Phosphorschirm zu einem resultierenden Gesamtbild, das durch den charakteristischen Backsweep ausgezeichnet ist.

Üblicherweise wird dieses Problem durch die Verwendung eines Pulspickers und einer Abschirmeinheit (engl. blanking unit) umgangen. Mit Hilfe der Blanking Unit werden die Elektronen von einer linearen Ablenkung auf eine ellipsoide Ablenkung gezwungen, so daß jeweils aufeinander folgende Fahrstrahlen voneinander getrennt werden können.

Der Pulspicker verringert zusätzlich die fundamentale Repetitionsrate auf ein ganzzahliges Verhältnis, wodurch verhindert wird, daß es zu einer Akkumulation der PL-Signale aufeinanderfolgender Pulse kommt. Diese Geräte standen für die hier gezeigten Untersuchungen leider nicht zur Verfügung. Um den Backsweep dennoch aus den Transienten herauskorrigieren zu können, wurde ein sehr vereinfachtes mathematisches Verfahren angewendet. Unter der Annahme einer einfach exponentiell abfallenden Photolumineszenz

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \quad (3.2)$$

und unter Berücksichtigung von „linearen“ Akkumulationen durch aufeinanderfolgende Pulse wurde das Signal mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses  $I_A/I_B$  (siehe Abbildung 3.4) in *Mathematica* entfaltet. Zwar ist die obige Annahme einer einfachen Exponentialfunktion gerade bei stark ungeordneten Systemen, die häufig durch einen nichtexponentiellen PL-Abfall gekennzeichnet sind (vgl. Kapitel 5.2), nicht sehr gut, aber dennoch eine bessere Näherung als ein aus  $I_A$  gewonnener, konstanter Untergrund.

Neben der Berücksichtigung des Rücklaufsignals gibt es weitere intrinsische Artefakte bei der Streakkamera zu beachten. Bevor die von der CCD-Kamera aufgenommenen Bilder ausgewertet werden können, sind zusätzliche Korrekturen notwendig. Dazu zählen:

- der von der Laseranregung unabhängige Hintergrund, verursacht durch Streulicht im Labor sowie das Dunkelrauschen der Streak- bzw. CCD-Kamera,
- eine durch die langjährige Nutzung nicht mehr gleichmäßige Beschichtung und damit Elektronensensitivität des Fluoreszenzschirmes, *Shading*, und
- die Wellenlängensensitivität des Detektionssystems (Linsen, „geblaztes“ Gitter, S1-Kathode), wobei die Sensitivität der verwendeten S1-Röhre im nahen Infrarot ( $\lambda \sim 1000 - 1400 \text{ nm}$ ) mit zunehmender Wellenlänge um mehrere Größenordnungen abnimmt (vgl. Abbildung 3.4 rechte Seite).

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse für Messungen an verschiedenen III-V-Nitriden, insbesondere (GaIn)(NAs)/GaAs, präsentiert, bei denen die hier besprochene, zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie angewendet und die jeweiligen Korrekturen berücksichtigt wurden.

## 4 Vergleich von (GaIn)As und Ga(NAs)

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit experimentellen Voruntersuchungen an (GaIn)As bzw. Ga(NAs), die beide auf dem „Standardhalbleiter“ für optische Anwendungen, GaAs, basieren und hier als Referenzen dienen sollen. Da die jeweiligen Veränderungen der Kristallstruktur sich in einer modifizierten Bandstruktur und damit insbesondere in den optischen Eigenschaften des Materials manifestieren, wird durch den Vergleich dieser beiden ternären Halbleitermaterialien eine erste qualitative Aussage möglich, ob es einen Unterschied gibt zwischen dem Einbau der isoelektronischen Störstelle Stickstoff und dem Einbau des Gruppe-III-Elements Indium. Darüberhinaus können die Eigenschaften des in den folgenden Kapiteln (5,6) untersuchten, quaternären (GaIn)(NAs)-Materialsystems mit Hilfe der Referenzen diskutiert werden. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Frage, ob (GaIn)(NAs) im einfachsten Bild als Mischung von (GaIn)As und Ga(NAs) verstanden werden kann oder ob es aufgrund etwaiger Wechselwirkungen zwischen den nunmehr vier Elementen völlig neuartige, intrinsische Charakteristika zeigt. Im ersten Fall sollten die zugehörigen optischen Eigenschaften eine Superposition der Ausgangsmaterialien sein. Abschnitt 4.1 befaßt sich mit dem seit Jahren etablierten (GaIn)As/GaAs-System, während das stickstoffhaltige Ga(NAs) im Teil 4.2 behandelt wird.

### 4.1 Referenz: (GaIn)As/GaAs

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, richten sich die Eigenschaften eines ternären Halbleiters vorrangig nach der Zusammensetzung, d.h. nach dem Mischungsverhältnis der beiden zugrundeliegenden, binären Materialien, wobei das Wachstum unausweichlich die Inkorporation von räumlichen Legierungsfluktuationen zur Folge hat. Diese mikroskopische Unordnung spiegelt sich in den optischen Eigenschaften wider. So wird z.B. die exzitonische Linienbreite oft herangezogen, um die strukturelle Homogenität einer Probe zu bewerten [Had02]. Im Fall von (GaIn)As sind die Prozeßschritte beim Wachstum

inzwischen soweit optimiert worden, daß das Material praktisch keine Unordnungscharakteristika mehr aufweist und insbesondere für Quantenpunktstrukturen eingesetzt wird, bei denen v.a. die strukturelle Homogenität von Bedeutung ist [Tsa98, Fio04].

Für die hier gezeigten Referenzmessungen wurde eine (GaIn)As/GaAs-Struktur verwendet, die aus fünf 10 nm dicken Quantenfilmen mit jeweils 12,7 % Indium besteht. Die Quantenfilme sind von GaAs-Barrieren mit einer Dicke von je 60 nm umgeben. Die Heterostruktur wurde auf (100) orientiertem GaAs mittels MOVPE gewachsen. Wie auch bei der in Abschnitt 4.2 untersuchten Ga(NAs)-Probe wurde zur optischen Anregung ein gepulster Ti:Saphir-Laser verwendet, wobei im gesamten Temperaturbereich die Energie des Laserlichts ( $E_{exc} = 1,631$  eV) oberhalb der Bandlücke von GaAs liegt.

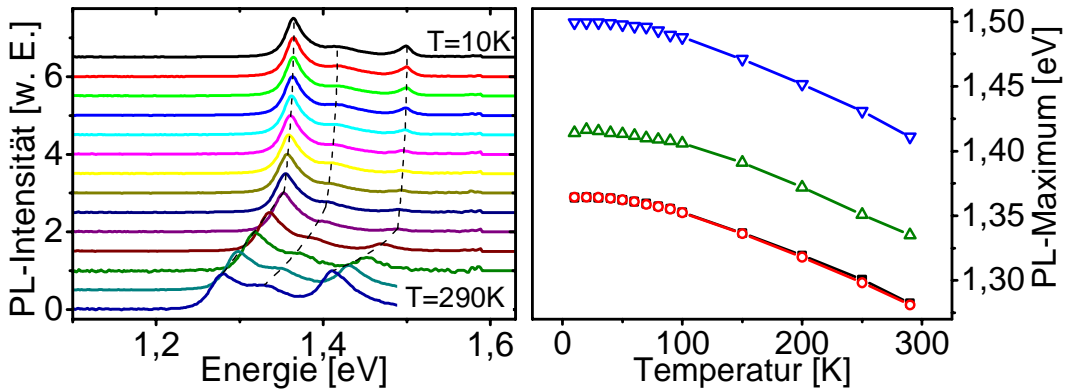


Abbildung 4.1: Links - Temperaturabhängige PL-Spektren vom (GaIn)As/GaAs-MQW (normiert und vertikal verschoben,  $\rho_{exc} \sim 1$  kW/cm<sup>2</sup>)  
 Rechts - Position des PL-Maximums für e1-hh1 (■) bei  $\rho_{exc} \sim 100$  W/cm<sup>2</sup> bzw. e1-hh1 (○), e2-hh2 (△) und GaAs (▽) bei  $\rho_{exc} \sim 1$  kW/cm<sup>2</sup>

In Abbildung 4.1 sind auf der linken Seite die zeitintegrierten PL-Spektren für verschiedene Temperaturen ( $T = 10$  K - 290 K) normiert und vertikal verschoben dargestellt ( $\rho_{exc} \sim 1$  kW/cm<sup>2</sup>). Die einzelnen Übergänge sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Bei niedrigen Energien befindet sich der e1-hh1-Übergang der (GaIn)As-Quantenfilme<sup>1</sup>, während auf der Hochenergieseite die e-hh-Signatur der GaAs-Barriere zu sehen ist. Etwa 52 meV oberhalb des e1-hh1 ist aufgrund der hohen Dichte (vgl. auch Abbildung 4.3) ein weiterer (GaIn)As-Übergang zu beobachten. Für vergleichbare Quantenfilmdicken und Indiumkonzentrationen wurde in anderen Untersuchungen ein energetischer Abstand des nächsthöheren Subbandes von 50 - 60 meV gefunden [Cho01], weshalb das Signal in diesem Energiebereich dem e2-hh2-Übergang zugeordnet wird.

Um die Verschiebung der einzelnen PL-Maxima mit der Temperatur zu analysieren, sind in Abbildung 4.1 rechts die zugehörigen temperaturabhängigen Positionen der PL-

<sup>1</sup>Aufgrund der kompressiven Verspannung ist die Entartung des Valenzbandes aufgehoben, wobei die e-hh-Übergangsenergie kleiner als die des entsprechenden Leichtlochübergangs (e-lh) ist.

Maxima aufgetragen. Alle Übergänge zeigen eine mit steigender Temperatur monoton abnehmende Übergangsenergie. Dieser Verlauf beruht auf der temperaturinduzierten Ausdehnung des Kristalls, welche gemäß der Quantenmechanik bei zunehmender Erwärmung zu einer geringeren Bandlücke führt. Phänomenologisch läßt sich die T-Abhängigkeit für alle drei Kurven sehr gut durch die empirisch angepaßte Varshni-Funktion beschreiben [Var67]:

$$E_{Gap}(T) = E(0K) - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \quad , \quad (4.1)$$

wobei  $\alpha = (5,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$  und  $\beta = (288 \pm 29) \text{ K}$  mit Werten aus der Literatur vergleichbar sind [Che04].

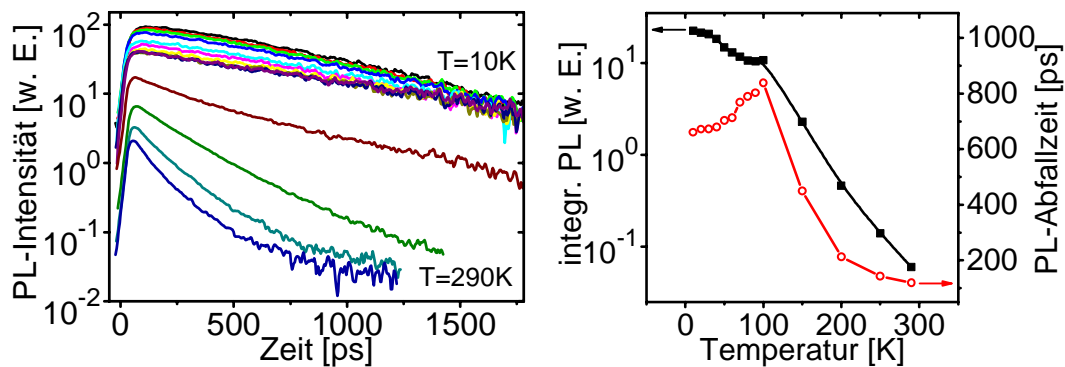


Abbildung 4.2: Links - Temperaturabhängige PL-Transienten von (GaIn)As/GaAs  
Rechts - Temperaturabhängigkeit der zeitintegrierten PL-Intensität (■)  
und der PL-Abfallzeit (○) bei  $p_{exc} \sim 1 \text{ kW/cm}^2$ .

Abbildung 4.2 zeigt auf der linken Seite die spektral integrierten Transienten im Bereich  $T = 10 \text{ K} - 290 \text{ K}$  ( $p_{exc} \sim 1 \text{ kW/cm}^2$ ). Auf der rechten Seite sind zum Vergleich die zugehörigen Abfallzeiten zusammen mit der integrierten Gesamtintensität gegen die Temperatur aufgetragen. Für  $T \rightarrow 100 \text{ K}$  steigt die Abfallzeit an, während die Intensität nahezu konstant bleibt. Ursachen dafür sind zum einen die strahlende Rekombination, die mit höherer Temperatur langsamer wird, und zum anderen die gute Kristallqualität der (GaIn)As-Probe, da eine aufgrund von Defekten und Störstellen erhöhte, nichtstrahlende Rekombination (NR) zu einer schnelleren Abnahme der PL-Intensität führen würde. Die drastische Verkleinerung der Abfallzeit und der Gesamtintensität für  $T > 100 \text{ K}$  ist nur zum Teil Folge der nun effizienteren NR. Gleichzeitig resultiert aus dem niedrigen Indiumgehalt, daß die Ladungsträger mit steigender Temperatur sukzessive über die Potentialbarriere in das umliegende GaAs angeregt werden. Damit wird das Intensitätsverhältnis von Quantenfilm- zu Barrierensignal für  $T > 100 \text{ K}$  deutlich größer (vgl. Abb. 4.1).

Ein weiteres Merkmal qualitativ hochwertiger Kristallstrukturen findet sich in Abbildung 4.3 wieder. Es sind die zeitintegrierten Spektren (links) bzw. die spektral integrierten

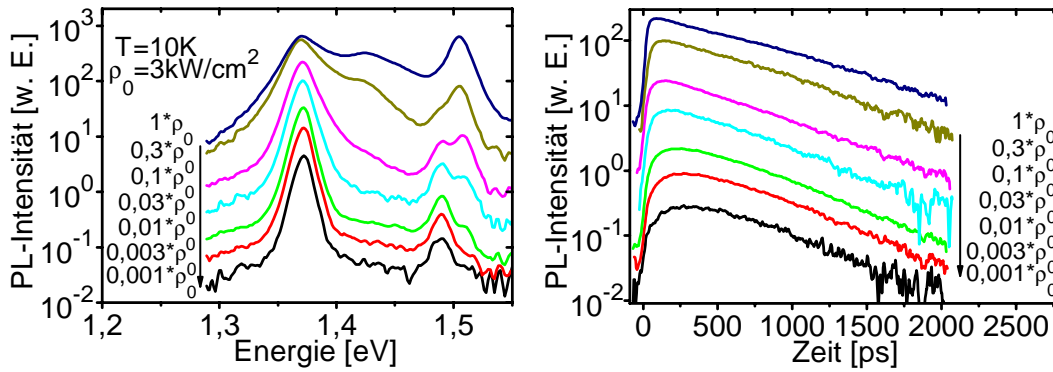


Abbildung 4.3: Anregungsdichteabhängige PL-Spektren (links) bzw. Transienten (rechts) von (GaIn)As bei  $T = 10$  K.

Transienten (rechts) in Abhängigkeit von der Anregungsdichte gezeigt ( $T = 10$  K). Für Halbleiter mit geringer Legierungsunordnung und einer kleinen Störstellen- bzw. Defektdichte existieren nur wenige lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke respektive nahe der Bandkanten. Daher hat die PL für geringe Anregungsdichten und Temperaturen eine symmetrische Linienform und wird durch die Rekombination exzitonic gebundener bzw. im Plasma korrelierter Elektronen und Löcher verursacht. Es liegt also eine reine Band-Band-Rekombination vor. Aus einer erhöhten Ladungsträgerdichte resultiert neben einem intensiveren PL-Signal die allmähliche Linienverbreiterung, wobei die Position des PL-Maximums energetisch annähernd konstant bleibt (vgl. e1-hh1 in Abbildung 4.3). Für  $\rho_{exc} > 300 \text{ W/cm}^2$  zeigt sich eine leichte Rotverschiebung des Maximums, die auf Temperatureffekten und/oder der Renormierung der Bandlücke basiert. Vor allem die Hochenergieseite der PL gewinnt aufgrund des sukzessiven Phasenraumfüllens bei höheren Anregungsdichten an Bedeutung. Aufgrund der größeren Zustandsdichte höherer Subbänder steigt die Intensität des e2-hh2-Signals relativ zum e1-hh1-Übergang wesentlich stärker an. Es sei noch erwähnt, daß die Doppelstruktur bei  $E \sim 1,5 \text{ eV}$  vom GaAs hervorgerufen wird. Bei kleinen Dichten dominiert die Emission aus dem um vieles dickeren Substrat ( $E \sim 1,49 \text{ eV}$ ). Dagegen überwiegt für höhere Dichten der e-hh-Übergang der GaAs-Barriere ( $E \sim 1,51 \text{ eV}$ ) aufgrund der besseren strahlenden Rekombination. Im Gegensatz zu den Spektren zeigt die Emissionsdynamik im transienten Verlauf keine deutliche Dichteabhängigkeit (vgl. rechte Seite von Abbildung 4.3). Während die Abfallzeiten für höhere Dichten etwas länger werden, zeigt das Anklingverhalten eine geringfügig schnellere Dynamik. Dies folgt wohl aus der schnelleren Elektron-Elektron-Streuung bei hohen Dichten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Einbau von Indium in die GaAs-Matrix keine drastischen Veränderungen der optischen Eigenschaften hervorruft. Prinzipiell zeigt (GaIn)As ein GaAs-artiges Verhalten gegenüber Temperatur- und Dichteänderungen.

## 4.2 III-V-Nitride: Ga(NAs)

Um den Einbau des Stickstoffs und die damit verbundenen Veränderungen der optischen Eigenschaften zu analysieren, werden an dieser Stelle die äquivalenten Messungen für eine Ga(NAs)/GaAs-Heterostruktur besprochen. Hierbei handelt es sich um fünf 20 nm dicke Ga(NAs)-Quantenfilme mit einem N-Gehalt von  $x = 3\%$ . Das Barrierenmaterial ist wiederum 60 nm dickes GaAs, und die Struktur wurde mittels MOVPE auf (100) orientiertem GaAs gewachsen. Die Probe ist zusätzlich bei 700°C für 5 min getempert worden (vgl. Kapitel 2.2 und 5).

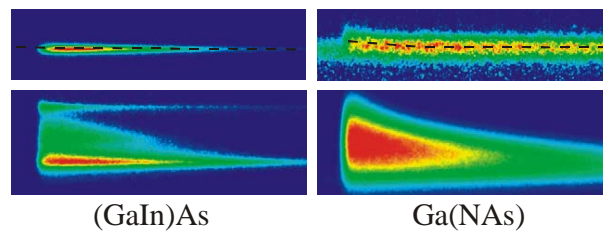


Abbildung 4.4: Vergleich von (GaIn)As und Ga(NAs)-Streackkamerabildern für  $\rho_{exc} = 36 \text{ W/cm}^2$  (oben) und  $1 \text{ kW/cm}^2$  (unten). Gestrichelte Linie = zeitabhängige Position des PL-Maximums ( $T = 10 \text{ K}$ ).

Zum Vergleich der beiden Proben zeigt Abbildung 4.4 exemplarisch Streackkamerabilder für  $T = 10 \text{ K}$ . Im oberen Teil wurde eine Anregungsdichte von  $\rho_{exc} = 36 \text{ W/cm}^2$  verwendet. Die Emission von Ga(NAs) zeigt eine wesentlich breitere Linienform als (GaIn)As und fällt zudem deutlich langsamer ab, wobei der Rückläufer als experimentelles Artefakt (vgl. Abschnitt 3.2) besonders ausgeprägt ist. Die gestrichelten Linien markieren den zeitlichen Verlauf des PL-Maximums. Offensichtlich ist für (GaIn)As die energetische Position des PL-Maximums zeitlich konstant, wohingegen das Maximum im Fall von Ga(NAs) während der ersten 400 ps schnell zu niedrigeren Energien verschiebt und anschließend konstant bleibt (siehe auch Abschnitt 5.2 und [Pot04]). Wird die Anregungsdichte auf  $1 \text{ kW/cm}^2$  erhöht (unterer Teil von Abbildung 4.4), so werden für (GaIn)As die einzelnen im vorigen Abschnitt beschriebenen PL-Signaturen sichtbar, die PL verbreitert sich und fällt geringfügig langsamer ab. Die Emission von Ga(NAs) wird dagegen stark verbreitert und besitzt nun eine wesentlich schnellere Abfallzeit.

Die Dichteabhängigkeit der zeitintegrierten Spektren ist in Abbildung 4.5 auf der linken Seite dargestellt ( $T = 10 \text{ K}$ ). Für niedrige Dichten zeigt die PL eine durch *Band-tail*-Zustände verursachte, asymmetrische Linienform mit einem zu kleinen Energien allmählich abfallenden Ausläufer. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte wird das Signal nicht nur breiter, sondern das Maximum verschiebt auch sehr stark zu höheren Energien. Dies ist ein Charakteristikum von Halbleitern, die von starker Unordnung geprägt



sind bzw. eine hohe Dichte lokalisierter Zustände aufweisen [Mai00, Nom05]. Die rechte Seite von Abbildung 4.5 beschreibt die Dichteabhängigkeit der spektral integrierten Transienten. Bei geringen Dichten fällt die PL von Ga(NAs) mit Zeitkonstanten  $\tau > 10\text{ ns}$  ab (vgl. [Luo03, Int03]). Im Hochdichteregime weisen die Transienten schnellere Abfallzeiten auf. Diese unordnungsgebundenen Phänomene werden in Kapitel 5 am Beispiel von (GaIn)(NAs) noch einmal eingehender diskutiert.

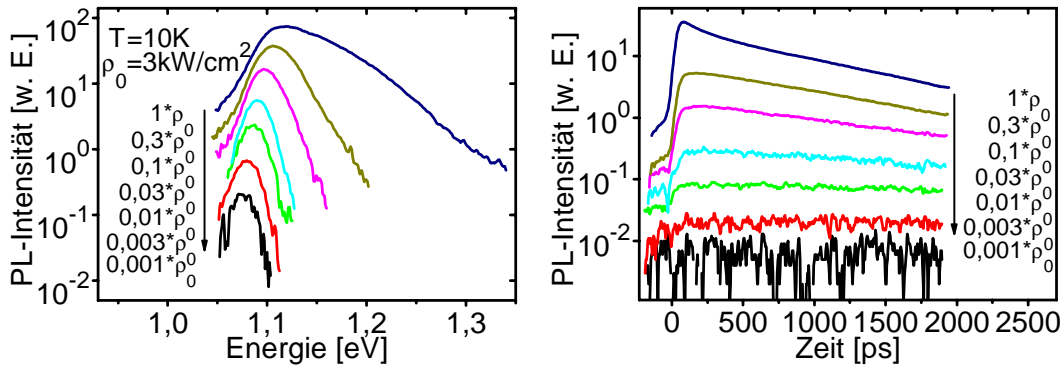


Abbildung 4.5: Anregungsdichteabhängige PL-Spektren (links) bzw. Transienten (rechts) von Ga(NAs) bei  $T = 10\text{ K}$ .

Zum Abschluß zeigt Abbildung 4.6 die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz ( $\rho_{exc} \sim 1\text{ kW/cm}^2$ ). Für die links dargestellten, zeitintegrierten Spektren deutet die gestrichelte Linie die Verschiebung des PL-Maximums an. Das Maximum folgt nicht der erwarteten Varshni-artigen Temperaturabhängigkeit, sondern zeigt einen S-artigen Kurvenverlauf (engl. S-shape). Ursache für diesen S-Shape ist die in Ga(NAs) ausgeprägte Unordnung, die zur Lokalisierung der Ladungsträger führt. Der Zusammenhang zwischen der Unordnung und dem gefundenen, atypischen Temperaturverhalten soll in Kapitel 5 mittels einer detaillierten, theoretischen Beschreibung nicht nur erklärt sondern auch quantifiziert werden.

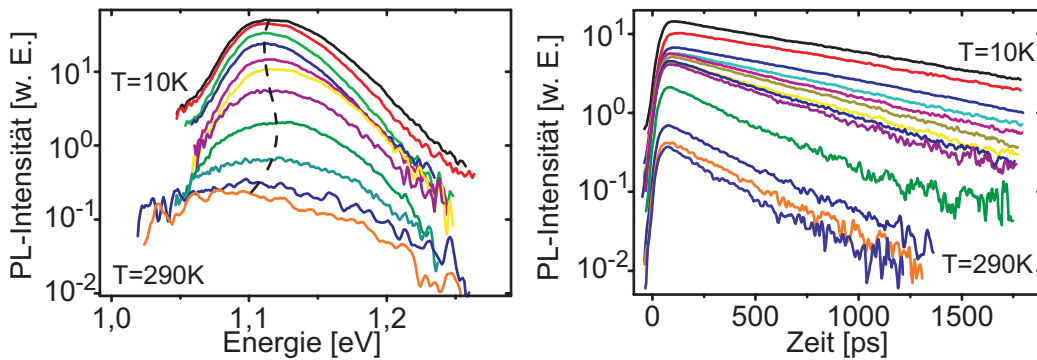


Abbildung 4.6: Temperaturabhängige PL-Spektren (links) bzw. Transienten (rechts) von Ga(NAs) bei  $\rho_{exc} \sim 1\text{ kW/cm}^2$ .



Im Gegensatz zu (GaIn)As nimmt die Abfallzeit der PL-Transienten im Fall von Ga(NAs) mit steigender Temperatur monoton ab (vgl. rechte Seite von Abbildung 4.6). Der Grund hierfür ist die erhöhte Dichte nichtstrahlender Rekombinationszentren im stickstoffhaltigen Material. Dabei können die defektartigen Störstellen unterschiedlichster Natur sein. Denkbar sind z.B. Grenzflächenrauhigkeiten, Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen, Kohlenstoffverunreinigungen oder Gitterfehlstellen. Hauptursache ist jedoch sicherlich, daß der Stickstoff selbst eine effektive Störung des Kristallgitters hervorruft.

Durch den Vergleich der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen von (GaIn)As und Ga(NAs) ergibt sich folgendes konsistente Bild: (GaIn)As besitzt offensichtlich alle Charakteristika eines Materials mit hoher struktureller Homogenität. Der Einbau von Indium in GaAs scheint somit für die Kristallqualität in erster Näherung unkritisch zu sein. Dagegen besitzt die PL von Ga(NAs) eine ganze Reihe von Eigenschaften, die für herkömmliche Halbleiter atypisch sind. Die experimentellen Daten beweisen, daß der Einbau von Stickstoff in die GaAs-Matrix zu weitreichenden, strukturellen Modifikationen führen muß. Verdünnt stickstoffhaltige III-V-Halbleiter besitzen demnach eine hohe Dichte lokalisierter Zustände, die zu den beobachteten Unordnungseffekten führt. Zusätzlich scheint die Zahl nichtstrahlender Rekombinationszentren in Ga(NAs) wesentlich höher zu sein als bei (GaIn)As. An dieser Stelle bleibt jedoch ungeklärt, ob diese Zentren durch spezielle Wachstumsparameter (Stickstoffquelle, Wachstumstemperatur) hervorgerufen werden, oder ob sie das Zeichen einer neuen, intrinsischen Eigenschaft der III-V-Nitride sind.

Das nun folgende Kapitel soll die stickstoffinduzierten Modifikationen der optischen Eigenschaften von III-V-Nitriden am Beispiel von (GaIn)(NAs) näher beleuchten. Unter anderem werden einige der bereits an Ga(NAs) gefundenen Unordnungsphänomene mit Hilfe von theoretischen Simulationen quantifiziert. Dabei wird deutlich, daß das quaternäre Material neue, ungewöhnliche Charakteristika aufweist, die als intrinsische Materialeigenschaft auf der Wechselwirkung von Ga, In und N beruhen. Es stellt sich v.a. die Frage, wie der Einfluß des Stickstoff auf die strukturelle Unordnung im III-V-Halbleiter durch eine nach dem Probenwachstum durchgeführte Nachbehandlung kontrolliert werden kann.



## 5 Tempern vs. Hydrogenierung

Lokalisierung spielt in III-V-Nitriden eine sehr wichtige Rolle: Wie bereits in Kapitel 2 und 4 beschrieben, sind die Stickstoffatome als isovalente Störstellen Hauptursache für die beobachteten, mikroskopischen Unordnungseffekte. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die durch den Stickstoffeinbau hervorgerufene Lokalisierung im (GaIn)(NAs)/GaAs-Materialsystem durch Nachbehandlung der Proben beeinflusst wird. Speziell sollen das nachträgliche Tempern sowie die Hydrogenierung der Halbleiter miteinander verglichen werden (siehe Abschnitt 5.3). Die Auswirkungen der nach dem Wachstum durchgeführten Probenbehandlung auf die Wechselwirkung zwischen Lokalisierung und nichtstrahlender Rekombination werden anhand eines phänomenologischen Modells erklärt, das auf dem Vorhandensein effektiver, tiefer Störstellen basiert. Für die Quantifizierung der Lokalisierungseffekte beschreibt Kapitel 5.1 zunächst die theoretische Modellierung der Emissionsdynamik ungeordneter Halbleiter mittels einer Monte-Carlo-Simulation (vgl. Abschnitt 5.1.1) bzw. mit Hilfe eines Ratenmodells (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Rechnungen wurden von O. Rubel durchgeführt.

### 5.1 Hopping: Theoretische Modellierung

Unordnungsphänomene wie die Störstellenleitung des elektrischen Stroms wurden bereits in den frühen 1960er Jahren v.a. in amorphen Halbleitern, Polymeren und Gläsern untersucht. Im Bild der Anderson-Lokalisierung hängt die Bewegung der Elektronen von der freien Weglänge, der typischen Systemabmessung und der unordnungsinduzierten Lokalisierungslänge der Wellenfunktionen ab. Dabei basiert die Beweglichkeit der Ladungsträger auf der phonon-induzierten Hüpfbewegung (engl. *hopping*) der Elektronen und Löcher zu benachbarten, lokalisierten Zuständen. Sie können mit einer Perkolations-theorie beschrieben werden [Mil60, Jon72, Ska74]. Eine „polaronische“ Anregung versteht sich damit als Besetzung eines angeregten, lokalisierten Zustandes durch gleichzeitiges Hopping benachbarter Ladungsträger in niederenergetischere Zustände. Unter Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung kann auch der Einfluß der Lokalisierung auf die

Korrelation zwischen den Ladungsträgern und die Bewegung von Exzitonen in ungeordneten Halbleitern simuliert werden [Efr75, Bar78]. Hierbei wird die Coulombanziehung als effektives Unordnungspotential beschrieben, das die Bewegung des Massenschwerpunkts der Exzitonen, d.h. der korrelierten Elektron-Loch-Paare, beeinflusst<sup>1</sup>.

In Materialsystemen mit intrinsischer Legierungsunordnung führt die Existenz von Störstellenzuständen zu einem Aufweichen der scharfen Bandkante (*band tail*). Die zugehörige Photolumineszenz zeigt typischerweise zwei charakteristische Phänomene, die mit der Lokalisierung der Ladungsträger korreliert sind: Zum einen nimmt die PL-Linienbreite ab einer bestimmten Temperatur drastisch zu (siehe Abschnitt 5.3), zum anderen weicht die temperaturabhängige Stokes-Verschiebung bzw. Position des PL-Maximums deutlich vom Varshni-Verlauf der direkten Band-Band-Rekombination ab (vgl. S-Shape in Kapitel 4, [Sko86]). Dieser S-artige Verlauf der Stokes-Verschiebung wird über das Hopping-Verhalten von lokalisierten Exzitonen erklärt [Sko86]. Bei  $T \sim 0\text{ K}$  besetzen die Ladungsträger die nächstgelegenen, energetisch tiefsten Zustände. Steigt die Temperatur, so können Exzitonen über größere Strecken zu noch tieferen Zuständen gelangen. Daraus resultiert eine verstärkte Besetzung niederenergetischer Zustände, die mit einer Rotverschiebung des PL-Maximums bzw. mit der Vergrößerung der Stokes-Verschiebung einhergeht. Für weiter ansteigende Temperaturen ermöglicht die zunehmende Beweglichkeit die Ausbildung einer thermischen Exzitonen-Verteilung, die sich in der plötzlichen Blauverschiebung des PL-Maximums widerspiegelt. Für sehr hohe Temperaturen zeigt die Emission der lokalisierten, thermisch verteilten Exzitonen den erwarteten Varshni-Verlauf, so daß in diesem Bereich die Stokes-Verschiebung deutlich vermindert wird. Die temperaturinduzierte PL-Linienverbreiterung wird ebenfalls durch die erhöhte Exzitonenbeweglichkeit verursacht. Bei höheren Temperaturen ist der energetische Bereich, aus dem die Exzitonen strahlend rekombinieren können, sehr viel größer als bei niedrigeren Temperaturen, die durch eine schmalbandige PL gekennzeichnet sind.

### 5.1.1 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen

Erste theoretische Untersuchungen mittels einer analytischen Methode konnten die exzitonische Emissionsdynamik für Quantenfilme bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \sim 2\text{ K}$ ) erfolgreich beschreiben [Gol98]. Die Methode basiert auf der Bewegungsgleichung für das durch akustische Phononen induzierte Hopping lokalisierter Exzitonen. Sie hat den gravierenden Nachteil, daß sie nur für  $T \rightarrow 0\text{ K}$  angewendet werden kann, da Hopping-Prozesse mit Übergängen zu höheren Energien hier nicht berücksichtigt werden. Ein

---

<sup>1</sup>Diese Näherung ist sinnvoll, solange die Exzitonenbindungsenergie größer als die Fluktuationen des Unordnungspotentials ist.

weiterer Ansatz beschreibt die Dynamik sowohl von exzitonischen als auch von Band-Band-Übergängen als eine von akustischen Phononen verursachte Streuung zwischen Eigenzuständen im Unordnungspotential [Zim97]. Es ergibt sich die experimentell beobachtete Nicht-Monotonie für den Temperaturverlauf der Stokes-Verschiebung sowie der PL-Linienbreite. Hierfür sind allerdings aufwendige Berechnungen der exzitonischen Zustandsdichte nötig, basierend auf den spezifischen Wachstumsbedingungen und realistischen Wellenfunktionen.

Die in dieser Arbeit für die quantitative Auswertung der experimentellen Daten verwendete, theoretische Beschreibung greift auf kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC) zurück [Sil82, Bar98]. Für eine vorgegebene, räumlich zufällige Verteilung von Zuständen wird die durch phononassistiertes Exzitonenhopping bewirkte Energierelaxation simuliert, wobei die energetische Verteilung der Zustände bzw. die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS) über die Form  $g(\epsilon) = N_0/\epsilon_0 \cdot \exp[-(\epsilon/\epsilon_0)^\lambda]$  festgelegt ist.  $N_0$  bezeichnet die Konzentration lokalisierter Zustände, während  $\epsilon_0$  der charakteristischen Energieskala entspricht. Neben einer einfachen exponentiellen DOS ( $\lambda = 1$ ), die häufig bei amorphen Halbleitern Anwendung findet, sind auch andere Verteilungen denkbar, z.B. eine Gaußform ( $\lambda = 2$ ) bei Polymeren bzw. stark dotierten Halbleitern [Bar97]. Für neue Materialsysteme wie (GaIn)(NAs) ist der Vergleich von Experiment und Theorie besonders interessant, da wichtige Informationen über die lokalisierten Zustände (Form der energetischen Verteilung, Energieskala) daraus gewonnen werden können (siehe Abschnitt 5.3).

Wird der Hoppingprozeß als exzitonisches Durchtunneln von Energiebarrieren angesehen, so sind für die Dynamik der Exzitonen neben der strahlenden, exzitonischen Lebensdauer  $\tau_0$  v.a. die einzelnen Tunnelwahrscheinlichkeiten relevant. Für die strahlende Rekombination (RR) eines lokalisierten Elektrons mit einem Loch ergibt sich die abstandsabhängige Rate aus:

$$\Gamma_{RR}(R) = \tau_0^{-1} \exp(-2R/\alpha) \quad (5.1)$$

mit dem Abstand  $R$  und der Lokalisierungslänge  $\alpha$ , d.h. der Länge auf der die Exzitonenwellenfunktion in den lokalisierten Zuständen abfällt<sup>1</sup>. Die Rate für den nichtstrahlenden Hopping-Übergang von einem besetzten Zustand  $i$  zu einem freien Zustand  $j$  ist durch die Miller-Abraham-Formel bestimmt [Mil60, Bar98]:

$$v_{ij} = v_0 \exp \left( -\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i + |\epsilon_j - \epsilon_i|}{2kT} \right) \quad (5.2)$$

$r_{ij}$  beschreibt den Abstand zwischen den Zuständen und  $\epsilon_{i(j)}$  sind die Zustandsenergien.

<sup>1</sup>Der Einfachheit halber wird die Lebensdauer  $\tau_0$  als temperatur- und energieunabhängig betrachtet.

$\nu_0$  entspricht der Frequenz, mit der das Exziton einen Übergangsversuch unternimmt, und liegt im Bereich typischer Phononenfrequenzen ( $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ). Die Modellparameter  $N_0$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\tau_0$ ,  $\alpha$ ,  $\nu_0$  und  $T$  lassen sich in drei dimensionslosen Größen zusammenfassen:  $\nu_0\tau_0$ ,  $N_0\alpha^2$  und  $kT/\epsilon_0$ .

In der Simulation wird ein zufälliger Zustand  $i$  mit einem einzelnen Exziton besetzt. Die zugehörige Zerfallsrate ergibt sich zu:

$$\nu_i = \tau_0^{-1} + \sum_j \nu_{ij} \quad . \quad (5.3)$$

Mittels einer Zufallszahl  $\eta_1 \in (0, 1)$  wird der nächste Zeitabschnitt ermittelt:

$$t_i^{-1} = -\nu_i \ln(\eta_1) \quad . \quad (5.4)$$

Aus  $\tau_0$ ,  $\nu_{ij}$  sowie einer weiteren Zufallszahl  $\eta_2 \in (0, 1)$  wird ferner der nächste exzitoni-sche Prozeß bestimmt. Bei nichtstrahlendem Hopping wird die Zeit  $t_i$  zu den bisherigen dazuaddiert und der Vorgang beginnt im Zustand  $j$  von neuem. Bei strahlendem Zerfall wird die Energie  $\epsilon_i$  und die Gesamtzeit  $t$  gespeichert. Durch vielfaches Wiederholen der obigen Prozedur ergibt sich eine Verteilung für die Zerfallszeiten sowie ein Spektrum der Rekombinationsenergien, aus dem sich die temperaturabhängige Stokes-Verschiebung  $\epsilon_{st}$  und die PL-Linienbreite  $\Delta\epsilon$  bestimmen lassen.

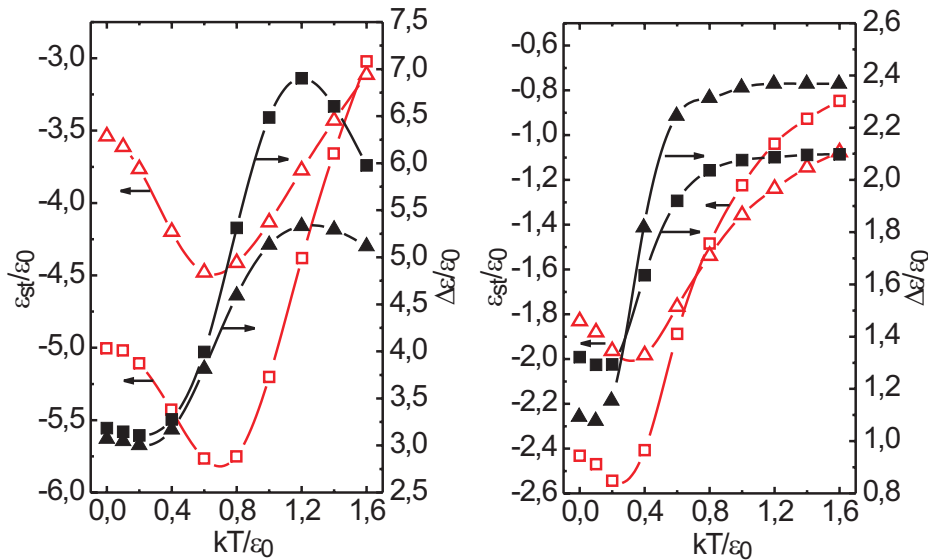


Abbildung 5.1: KMC-Simulation der PL-Stokes-Verschiebung (—) und der PL-Linienbreite (—) für eine Exponential- (links) bzw. Gauß-Zustandsverteilung (rechts). Parameter:  $N\alpha^2 = 1/\nu_0\tau_0 = 10^4$  ( $\square$ ) und  $N\alpha^2 = 0,1/\nu_0\tau_0 = 10^6$  ( $\triangle$ ). Aus [Grü04b]

In Abbildung 5.1 sind zum Vergleich die berechneten, relativen Größen  $\epsilon_{st}/\epsilon_0$  und  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$  gegen  $kT/\epsilon_0$  für eine exponentielle (links) und eine gaußförmige (rechts) Zustandsverteilung dargestellt [Grü04b]. Für beide Fälle ergibt sich qualitativ die gleiche temperaturabhängige Nicht-Monotonie der Stokes-Verschiebung, wie im Experiment beobachtbar. Bei der PL-Linienbreite zeigen sich dagegen Unterschiede. Während  $\Delta\epsilon$  für die Gaußverteilung nach einem drastischen Anstieg monoton bis zu einem Schwellwert ansteigt, zeigt sich bei der Exponentialverteilung ein deutliches Maximum bei  $T \sim 1,2\epsilon_0/k$ . Obwohl eine relativ große Zahl von anpaßbaren Modellparametern zur Verfügung steht, müssen diese gleichzeitig alle experimentellen Ergebnisse reproduzieren. Dies ist in Ansätzen bereits erfolgreich bei ersten Vergleichen von mit der KMC-Simulation berechneten und an (GaIn)(NAs)-Quantenfilmen gemessenen Daten gezeigt worden [Grü04b, Rub05b] (vgl. auch Abschnitt 5.2 und 5.3).

### 5.1.2 Ratengleichungsmodell

Die Annahme korrelierter Elektronen-Loch-Paare ist, wie bereits erwähnt, nur für den Fall schwacher Lokalisierung sinnvoll, da dort die charakteristische Energieskala  $\epsilon_0$  der Fluktuationen des Unordnungspotentials kleiner als die Exzitonenbindungsenergie ist. Eine weitere Einschränkung des obigen Modells ist die Nicht-Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der Exzitonen untereinander. In diesem Abschnitt wird ein analytisches Näherungsverfahren vorgestellt, daß den Extremfall sehr starker Lokalisierung betrachtet, d.h. die Elektronen und Löcher werden als unkorrelierte Verteilungen beschrieben. Wünschenswerter wäre natürlich die allgemeinere, theoretische Beschreibung von Elektronen und Löchern inklusive der kompletten Fermistatistik und etwaiger Coulomb-artiger Korrelationen, ohne auf ein bestimmtes Lokalisierungsregime beschränkt zu sein. Dies erfordert eine sehr rechenaufwändige, mikroskopische Theorie, die Vielteilcheneffekte (vgl. Kapitel 7.3) und ortsabhängige Potentialfluktuationen miteinander kombiniert.

Während das exzitronische Modell aus Abschnitt 5.1.1 die strahlende Rekombination mittels einer konstanten Lebensdauer  $\tau_0$  beschreibt und deshalb leicht computergestützt simuliert werden kann, ergibt sich für das hier behandelte, unkorrelierte System eine breite Verteilung von abstandsabhängigen Zerfallsraten  $\Gamma_{RR}(R) \propto \exp(-2R/\alpha)$  (vgl. Glg. 5.1), die gleichzeitig mit der Hopping-Dynamik der voneinander unabhängigen Elektronen und Löcher berechnet werden müssen. Da dies sehr rechenaufwändig ist, wird für die weiteren Untersuchungen ein analytisches Näherungsverfahren verwendet, das auf Ratengleichungen basiert [Mar00, Mai05, Rub05a]. Dabei wird die energetische Verteilung der lokalisierten Zustände in  $m$  Bereiche einer bestimmten Breite unterteilt und die Ratengleichung für die Ladungsträgerdichte in den einzelnen Bereichen formuliert. Die Zeitentwicklung

der Ladungsträgerkonzentration  $n_k$  im  $k$ -ten Teil ist bestimmt durch:

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^m (n_j \Gamma_{j \rightarrow k} - n_k \Gamma_{k \rightarrow j}) - n_k \Gamma_{RR} \quad , \quad (5.5)$$

wobei  $\Gamma_{RR}$  die strahlende Rekombinationsrate beschreibt und  $\Gamma_{i \rightarrow j}$  die Hopping-Rate für den Übergang aus einem Zustand des Energiebereichs  $i$  in einen  $j$ -angehörigen Zustand. Da für das Hopping zu niedrigeren Zuständen  $\Gamma_{i \rightarrow j} \equiv \Gamma_{k \downarrow}$  die Energieverlustbilanz  $\epsilon_i > \epsilon_j$  gilt, folgt aus Glg. 5.2:

$$\Gamma_{k \downarrow} = v_0 \exp \left( -\frac{2R_k}{\alpha} \right) \quad (5.6)$$

mit der typischen Hopping-Weite  $R_k$ , die von der Konzentration unbesetzter Zustände mit Energien unterhalb von  $E_k$  abhängt und im zweidimensionalen Fall angenähert werden kann:

$$R_k = \left\{ \pi \sum_{i=k}^m [d_i - n_i(t)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad . \quad (5.7)$$

$d_i$  bezeichnet die Dichte lokalisierter Zustände im Bereich  $E = E_i$ . Unter Zuhilfenahme des „Principle of detailed balance“ ergeben sich folgende Ausdrücke für die Relaxation zu energetisch tiefer ( $\Gamma_{k \rightarrow j}, E_k > E_j$ ) bzw. höher ( $\Gamma_{j \rightarrow k}$ ) liegenden Zuständen [Mar00]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{k \rightarrow j} &= v_0 \exp \left( -\frac{2R_k}{\alpha} \right) \cdot \frac{d_j - n_j(t)}{\sum_{i=k}^m [d_i - n_i(t)]} \\ \Gamma_{j \rightarrow k} &= v_0 \exp \left( -\frac{2R_k}{\alpha} - \frac{\epsilon_k - \epsilon_j}{kT} \right) \cdot \frac{d_k - n_k(t)}{\sum_{i=k}^m [d_i - n_i(t)]} \quad . \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die Elektronen und Löcher rekombinieren strahlend über Tunnelprozesse. Die Rekombination ist für  $R < \alpha$  am effektivsten, wobei die zugehörige Lebensdauer annähernd  $\tau_0$  entspricht. Für die Ladungsträgerdichte  $n(t)$  ergibt sich eine Dichte effizienter Rekombinationspaare  $\propto n(t)\alpha^2$ , so daß die strahlende Rekombinationsrate nicht, wie auf den ersten Blick zu erwarten, mit der typischen Tunnellänge  $n^{-1/2}$  variiert, sondern bestimmt ist durch:

$$\Gamma_{RR}(t) \sim \tau_0^{-1} n(t) \alpha^2 \quad . \quad (5.9)$$

Durch die Faltung der energieabhängigen Ladungsträgerdichten  $n_{e(h)}(\epsilon, t)$  für Elektronen und Löcher ergibt sich letztlich das zeitaufgelöste PL-Spektrum:

$$I_{PL}(\hbar\omega, t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} n_e(\hbar\omega + \epsilon, t) n_h(\epsilon, t) d\epsilon \quad , \quad (5.10)$$

aus dem durch zeitliche bzw. spektrale Integration die Größen  $I_{PL}(\hbar\omega)$  und  $I_{PL}(t)$  gewonnen werden können.



Die KMC-Simulationen aus Abschnitt 5.1.1 liefern in ihren vorgegebenen Grenzen eine sehr präzise theoretische Beschreibung, vernachlässigen aber den Fall unkorrelierter Elektronen und Löcher, z.B. in Materialien mit sehr großen unordnungsinduzierten Potentialschwankungen. Dagegen beschreibt das Näherungsverfahren analytisch zu lösender Ratengleichungen unkorrelierte Systeme, ohne dabei die von der Fermistatistik und der Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufenen Ladungsträgerkorrelationen in Betracht zu ziehen. Aufgrund dessen wird z.B. die Hochenergieseite der PL-Spektren nur unzureichend wiedergegeben, während die Position des PL-Maximums und die Linienform bei niedrigen Energien korrekt reproduziert werden können [Ruba].

## 5.2 (GaIn)(NAs)/GaAs-Proben

Die hier vorgestellten Messungen wurden an (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen durchgeführt, die durch nachträgliches Tempern bzw. Hydrogenieren aus einer mittels MOVPE gewachsenen Probe entstanden sind. Die mit O (für Original) bezeichnete Probe wurde auf (100)-orientiertem GaAs-Substrat gewachsen und besteht aus fünf  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,01}\text{As}_{0,99}$ -Quantenfilmen mit jeweils 8 nm Dicke. Ein Teilstück dieser Probe wurde bei  $T = 725^\circ\text{C}$  für eine Stunde unter Arsenstabilisierung getempert (engl. annealed, Probe A). Teile von beiden Proben wurden nachträglich durch Wasserstoffionenbestrahlung mittels einer Kaufman-Quelle hydrogeniert. Die typischen Werte für die Ionenenergie und die Stromdichte waren 100 eV bzw.  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Es wurde jeweils eine Wasserstoffdosis von  $5 \cdot 10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  implantiert, wobei die Proben temperatur konstant auf  $300^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Die entsprechenden Probenstücke werden bei den folgenden Untersuchungen mit OH bzw. AH bezeichnet. Gemessen wurde die zeitaufgelöste Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ladungsträgerdichte unter Verwendung des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Aufbaus, wobei die Zentralwellenlänge des benutzten Ti:Saphir-Lasers bei 900 nm lag. Somit wird eine optische Anregung der GaAs-Barrieren über den gesamten Temperaturbereich (10 K - 295 K) vermieden.

Zunächst sollen anhand der getemperten Probe einige grundlegende Eigenschaften des (GaIn)(NAs)-Materialsystems näher beschrieben werden. Dazu zeigt Abbildung 5.2 auf der linken Seite die relevanten Ausschnitte der experimentell gewonnenen Streackkammerbilder für  $T = 10\text{ K}$  bzw.  $T = 100\text{ K}$  bei einer Anregungsdichte von  $\rho_{\text{exc}} \sim 14\text{ W}/\text{cm}^2$ . Neben dem deutlich sichtbaren Rückläufer (vgl. Abschnitt 3.2 und 4.2) ist bei 10 K zusätzlich eine drastische Rotverschiebung der PL in den ersten ca. 250 ps zu beobachten. Für die höhere Temperatur ist der PL-Abfall insgesamt sehr viel schneller. Zum Vergleich sind auf der rechten Seite von Abbildung 5.2 die zugehörigen theoretischen, zeitaufgelösten PL-Spektren gezeigt, die mit Hilfe des im Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Ratenglei-

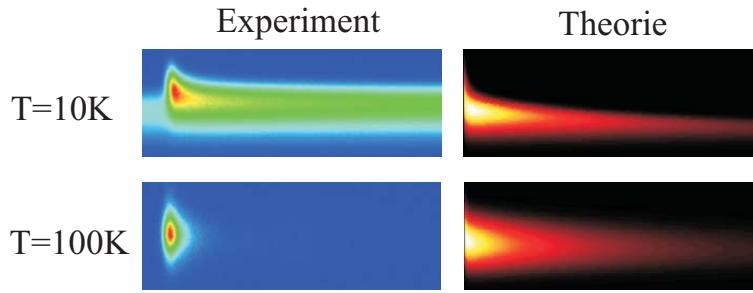


Abbildung 5.2: Vergleich der TRPL-Daten von Experiment (getemperte Probe bei  $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$ ) und Theorie (Ratengleichungsmodell) für  $T = 10 \text{ K}$  bzw.  $T = 100 \text{ K}$ . Es sind jeweils 80 meV spektrale Breite bzw. 1,9 ns zeitliche Dauer gezeigt (siehe Text).

chungsmodells berechnet wurden. Die verwendeten Modellparameter sind:  $\tau_0 = 180 \text{ ps}$ ,  $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  sowie eine Gauß-förmige Zustandsdichte für Elektronen und Löcher (jeweilige Standardabweichung  $\sigma_e = 0.01 \text{ eV}$  bzw.  $\sigma_h = 0.005 \text{ eV}$ )<sup>1</sup>. Die Lokalisierungs-länge ( $\alpha = 30 \text{ Å}$ ) und die Konzentration lokalisierter Zustände ( $N_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-2}$ ) wurden aus einem Vergleich der spektral integrierten PL-Transienten gewonnen [Rub05a].

Während für  $T = 10 \text{ K}$  v.a. die schnelle PL-Rotverschiebung sehr gut reproduziert werden kann, zeigt die Theorie für  $T = 100 \text{ K}$  eine wesentlich längere Abfallzeit der Emission als das Experiment. Dies ist nicht verwunderlich, da das Ratengleichungsmodell von einer Gaußverteilung bandkantennaher, lokalisierter Zustände ausgeht, ohne weitere phonon-assistierte, nichtstrahlende Rekombinationsprozesse (z.B. den Einfang in tiefe Störstellen) zu berücksichtigen. Diese gewinnen jedoch bei steigender Temperatur an Bedeutung und beschleunigen den Abbau der Ladungsträgerdichte in den angeregten Zuständen.

In Abbildung 5.3 ist auf der linken Seite noch einmal die PL-Transiente für  $T = 10 \text{ K}$  gezeigt. Die PL-Intensität weist einen ersten, schnellen Abfall auf, gefolgt von einer langlebigen Komponente ( $\tau \sim 10 \text{ ns}$ ). Zum Vergleich sind im Inset die zugehörigen, zeitaufgelösten PL-Spektren in 20 ps-Abständen für die ersten 200 ps dargestellt. Gleichzeitig mit der Intensitätsreduktion und der Rotverschiebung des PL-Maximums wird deutlich, daß die Hochenergieseite der PL stark an Gewicht verliert, während die Intensität bei niedrigen Energien praktisch konstant bleibt. Dieses Phänomen läßt sich durch das Zusammenspiel von Relaxation und Rekombination freier und lokalisierter Ladungsträger erklären. Kurz nach der optischen Anregung thermalisieren die angeregten Elektronen und Löcher innerhalb der Zeitauflösung der Streackkamera ( $\sim 20 \text{ ps}$ ). Während der Relaxation an die Bandkanten rekombinieren freie Ladungsträger bei höheren Energien strahlend durch Band-Band-Übergänge. Mit zunehmender Zeit werden die hochenergetischen Zustände

<sup>1</sup>Da der Stickstoffeinbau vorrangig die Struktur des Leitungsbandes beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.1), ist die Annahme einer stärker verbreiterten Zustandsdichte lokalisierter Zustände für die Elektronen plausibel.

durch Rekombination und Relaxation sehr schnell entvölkert, während der relative Einfluß der mittlerweile besetzten, lokalisierten Zustände immer größer wird. Diese zeigen jedoch aufgrund des Wiederauffüllens aus höher gelegenen Zuständen und des geringen Überlapps der lokalisierten Elektronen- und Lochwellenfunktionen eine sehr langsame Lebensdauer von mehreren Nanosekunden.

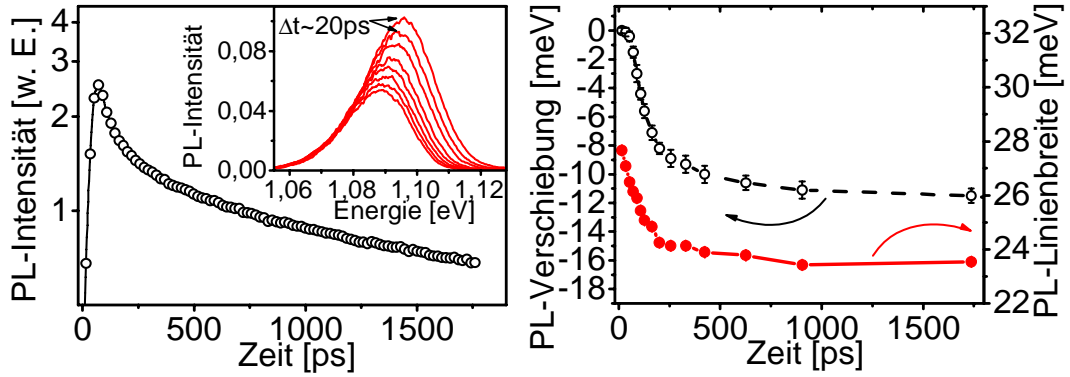


Abbildung 5.3: PL-Dynamik der getemperten Probe ( $T = 10$  K,  $\rho_{exc} \sim 14$  W/cm<sup>2</sup>)

Links - Intensitätsverlauf (Inset: zeitabhängige PL-Spektren)

Rechts - Verschiebung des PL-Maximums und Linienbreite der Emission.

In Abbildung 5.3 sind zusätzlich auf der rechten Seite die zeitabhängige Verschiebung des PL-Maximums und die Linienbreite in Abhängigkeit von der Detektionszeit dargestellt ( $T = 10$  K,  $\rho_{exc} \sim 14$  W/cm<sup>2</sup>). Das PL-Maximum verschiebt während der ersten 200 ps deutlich um  $\Delta E \sim 9$  meV zu niedrigeren Energien und bleibt dann beinahe konstant bei einer Gesamtverschiebung von  $\epsilon_{st} \sim 11$  meV. Da zu frühen Zeiten das PL-Spektrum von der Rekombination freier Ladungsträger dominiert wird und diese bereits in Quasi-Fermiverteilungen thermalisiert sind, kann die maximale Rotverschiebung des PL-Maximums nur als obere Grenze für die charakteristische Energieskala angesehen werden, d.h.  $\epsilon_0 < 11$  meV. Eine etwas genauere Abschätzung liefert die PL-Linienbreite, die für Zeiten  $t > 500$  ps konstant bei  $\Delta\epsilon \sim 24$  meV liegt (siehe Abbildung 5.3) und in diesem Bereich allein von der energetischen Verteilung der lokalisierten Zustände dominiert wird. KMC-Simulationen haben gezeigt, daß für tiefe Temperaturen zwischen PL-Linienbreite und Energieskala die Beziehung  $\Delta\epsilon_{(T \rightarrow 0)} \sim (2,5 - 3)\epsilon_0$  gerechtfertigt ist und seinerseits als obere Grenze für die charakteristische Energieskala verstanden werden muß [Grü04b, Rub05a]. Damit ergibt sich im vorliegenden Fall die vorläufige Abschätzung  $\epsilon_0 < 8$  meV.

Auf der linken Seite von Abbildung 5.4 ist das zeitintegrierte PL-Spektrum für  $T = 10$  K gezeigt. Durch die an die Hochenergieseite angepaßte Gaußkurve (gestrichelt) wird deutlich, daß die PL des (GaIn)(NAs)-Quantenfilms eine asymmetrische Linienform mit einer allmählich auslaufenden Niederenergieflanke besitzt. Dies ist ein Charakteristikum von

Systemen, die durch Lokalisierung beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 4, [Tie80, Mai00]) und offenbart, daß die Emission zu großen Teilen von den niederenergetischen, stickstoffinduzierten Störstellenzuständen herrührt. Um die Energieskala der Fluktuationen des Unordnungspotentials noch genauer zu bestimmen, wurde zusätzlich die PL-Abfallzeit für verschiedene, energetische Positionen ausgewertet. Für die Verteilung lokalisierter Exzitonen in ungeordneten Halbleitern zeigt sich ein charakteristischer Verlauf der energieabhängigen Lebensdauer  $\tau(E)$ . Dieser kann für den Fall einer exponentiellen Verteilung der bandkantennahen, lokalisierten Zustände ( $\exp[-\epsilon/\epsilon_0]$ ) folgendermaßen beschrieben werden [Que85, Gou89]:

$$\tau(E) = \frac{\tau_{rad}}{1 + \exp\{(E - E_{me})/E_0\}} \quad . \quad (5.11)$$

$E_0$  entspricht der charakteristischen Energieskala  $\epsilon_0$ ,  $\tau_{rad}$  beschreibt die strahlende Lebensdauer der Exzitonen, und  $E_{me}$  ist die durch die Beweglichkeitskante bestimmte Energie, bei der die strahlende Rekombinationsrate und die Transferrate aus den lokalisierten Zuständen gleich groß sind. Da die PL-Transienten nicht einfach exponentiell abfallen (vgl. Abbildung 5.3), wurden sie mittels zweier Abfallzeiten charakterisiert, wobei nur die kürzere von beiden über das gesamte Spektrum ausgewertet werden konnte<sup>1</sup>. Die Anpassung der Funktion 5.11 ergibt für die charakteristische Energieskala  $\epsilon_0 \sim (6,8 \pm 1)$  meV.  $E_{me}$  und  $\tau_{rad}$  wurden zu 1,08 eV bzw. 1,5 ns bestimmt. Gerade die Lebensdauer der lokalisierten Exzitonen darf nicht als Absolutwert sondern nur als untere Abschätzung verstanden werden, da die Emission für die hier benutzten, kürzeren PL-Abfallzeiten noch deutlich von der effizienten Interband-Rekombination dominiert wird (vgl. auch  $\tau_{rad} \sim 1,6$  ns [Luo01] bzw. 1,8 ns [Kas01]).

Die Existenz einer sehr schnellen und einer wesentlich langsameren Zeitkomponente sowohl für den Intensitätsabfall als auch für die Linienbreite und die Verschiebung des PL-Maximums (vgl. Abbildung 5.3) kann nicht nur durch das Wechselspiel von Relaxation, Lokalisierung und strahlender Rekombination der angeregten Ladungsträger erklärt werden. Ebenso sind auch tiefe Störstellen als Ursache denkbar: die freien Ladungsträger würden schnell und effizient eingefangen und die Abfallzeit v.a. kurz nach der optischen Anregung durch den anschließenden, nichtstrahlenden Rekombinationsprozeß stark verkürzt werden. Für spätere Zeiten wären nur noch die lokalisierten, bandkantennahen Zustände besetzt, weshalb die Lebensdauer dann wieder langsam wäre. Während in Kapitel 5.3 das Zusammenspiel dieser Prozesse in einem phänomenologischen Modell beschrieben wird, soll an dieser Stelle noch einmal das Ratenmodell aus Abschnitt 5.1.2 angewandt werden. In Abbildung 5.4 sind auf der rechten Seite die zeitintegrierten PL-Transienten bei  $T = 10$  K für niedrige ( $\rho_{exc} = 14$  W/cm<sup>2</sup>) und hohe ( $\rho_{exc} = 117$  W/cm<sup>2</sup>)

---

<sup>1</sup>kein Rückläufersignal für hohe Energien vorhanden

Anregungsdichten dargestellt. Für den Hochdichtefall ist kein drastischer Intensitätsverlust in den ersten 200 ps zu verzeichnen, und die langsame Komponente der lokalisierten Exzitonenemission ist kaum noch auszumachen. Wird für beide Fälle die Dynamik über einen doppelt exponentiellen Zerfall angenähert, so ändern sich die relative Intensität und die Lebensdauer des langsamen Teils kaum, während sich im ersten Zeitabschnitt die Abfallzeit von  $\tau \sim 100$  ps auf 580 ps verlangsamt. Gleichzeitig wird die zugehörige relative Intensität, verglichen mit dem Niederdichteregime, verdreifacht<sup>1</sup>. Dies deutet stark daraufhin, daß tiefe Störstellen als Zentren nichtstrahlender Rekombination sukzessive gesättigt werden.

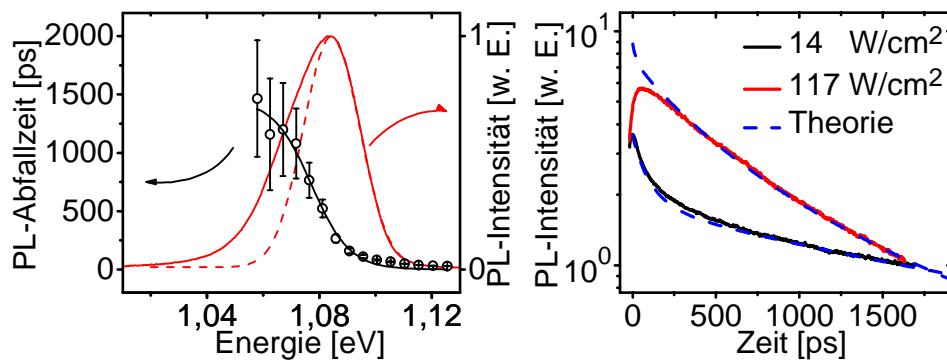


Abbildung 5.4: (GaIn)(NAs) MQW (getempert) bei  $T = 10$  K

- Links - Abfallzeit  $\tau(E)$  bei verschiedenen spektralen Positionen ( $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$ ). Zum Vergleich ist das PL-Spektrum und eine angepasste Gaußkurve (gestrichelt) gezeigt.
- Rechts - Vergleich der PL-Transienten für  $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$  und  $\rho_{exc} \sim 117 \text{ W/cm}^2$  mit Theorie (Ratenmodell inkl. NR)

Zum Vergleich zeigt Abbildung 5.4 die mittels des Ratengleichungsmodells gewonnenen Kurven, wobei neben den Raten  $dn_k(t)/dt$  (vgl. Glg. 5.5) eine weitere Gleichung für die nichtstrahlende Störstellenrekombination implementiert wurde. Die Kurven stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Im Hochdichtefall können die Abweichungen für Zeiten kurz nach der Anregung durch die begrenzte Zeitauflösung der Streackkamera erklärt werden. Angeregte Elektronen und Löcher können bei höheren Ladungsträgerdichten schneller durch Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung thermalisieren, wodurch auch der effiziente Einfang in die tiefen Störstellen noch einmal beschleunigt wird.

Wie das Zusammenspiel von Relaxation, Rekombination und stickstoffinduzierter Lokalisierung durch die Wachstumsparameter bzw. durch ein nachträgliches Tempern oder Hydrogenieren beeinflusst wird, soll im folgenden durch den Vergleich der Proben O, A, OH und AH untersucht werden.

<sup>1</sup>  $\frac{I_{t \rightarrow 0}}{I_{t \rightarrow \infty}}(117 \text{ W/cm}^2) \sim 3 \cdot \frac{I_{t \rightarrow 0}}{I_{t \rightarrow \infty}}(14 \text{ W/cm}^2)$

### 5.3 Lokalisierung *oder* nichtstrahlende Rekombination

Abbildung 5.5 zeigt auf der linken Seite die Proben O, A, und OH für  $T = 10\text{ K}$  bei einer relativ hohen Anregungsdichte von  $\rho_{exc} \sim 117\text{ W/cm}^2$ , da die hydrogenierte Probe OH nur ein sehr schwaches Signal emittiert hat. Die getemperte Probe (A) weist im Vergleich zur unbehandelten Probe (O) eine verbesserte PL-Intensität auf, wobei das PL-Maximum deutlich zu höherer Energie verschoben ist. Proben O und A gehören zu einer Probenserie, die in [Kla01] intensiv untersucht wurde. Dabei konnte durch SIMS- (engl. secondary ion mass spectroscopy), TEM- (engl. transmission electron microscopy) und Röntgenbeugungsuntersuchungen eindeutig gezeigt werden, daß während des Temperns weder eine Grenzflächen-Interdiffusion von Indium oder Stickstoff noch eine die Morphologie des Kristalls verändernde Phasenseparation auftrat. Deshalb kann die beobachtete Blauverschiebung eindeutig der thermisch induzierten Umverteilung der N-Atome in In-reiche Nächste-Nachbar-Konfigurationen zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 2.2).

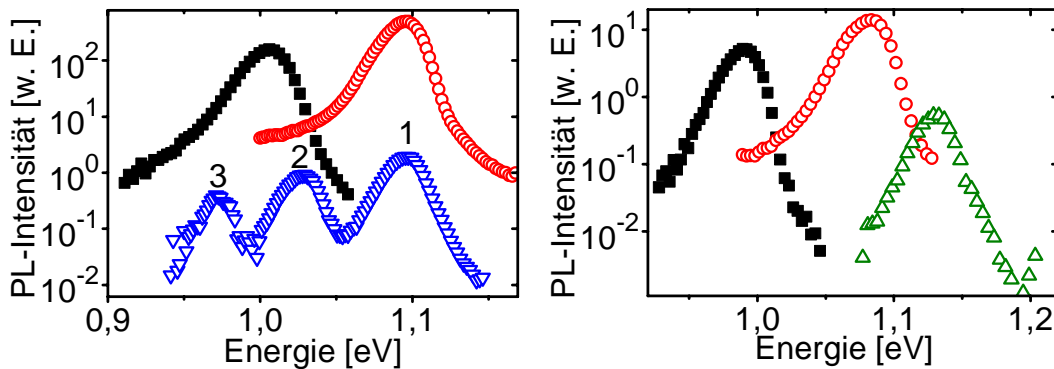


Abbildung 5.5: Zeitintegrierte PL-Spektren für  $T = 10\text{ K}$ : Links die Proben O (■), A (○) und OH (▽) bei  $\rho_{exc} \sim 117\text{ W/cm}^2$ , rechts O (■), A (○) und AH (△) bei  $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ .

Da eine Hydrogenierung üblicherweise zu einer Blauverschiebung der PL-Emission von III-V-Nitriden führt (siehe Kapitel 2.2) und Probe OH überraschenderweise drei PL-Signaturen aufweist, muß angenommen werden, daß nicht alle Quantenfilme vollständig hydrogeniert worden sind. Zwischen Signal 3, das unverschoben im niederenergetischen PL-Ausläufer der unbehandelten Probe liegt, und Signal 2 beträgt die Energiedifferenz ca. 58 meV. Das PL-Maximum mit der höchsten Intensität (1) ist um weitere 68 meV zu höheren Energien verschoben. Die Gesamtintensität der PL ist um fast zwei Größenordnungen kleiner als die der unbehandelten Probe. Die Intensität der einzelnen Maxima hängt dabei von der Zahl der beitragenden Quantenfilme (insgesamt fünf), der relativen Lage bezüglich der dem Laser zugewandten Oberfläche (mögliche Reabsorption) und vom Grad der Hydrogenierung ab. Die Dichte und v.a. die Art der H-induzierten Störstellen (N-H,  $\text{H}_2$

oder N-H<sub>2</sub>, vgl. Kapitel 2.2) beeinflussen das Verhältnis von nichtstrahlender zu strahlender Rekombination und werden ihrerseits über die real implantierte Ionendosis bestimmt. Die Ionendosis wiederum korreliert mit der Eindringtiefe bzw. der Ionenenergie. Das Zusammenspiel all dieser Faktoren liefert keine eindeutige Klärung der Meßergebnisse von Probe OH. Deshalb wird diese in den folgenden Vergleichen nicht mehr berücksichtigt.

Abbildung 5.5 zeigt auf der rechten Seite die zeitintegrierten PL-Spektren der Proben O, A, und AH bei  $T = 10\text{ K}$  und  $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ . Die Blauverschiebung der PL von Probe A wird äquivalent zum Hochdichtefall auf die Umverteilung der N-Atome zurückgeführt. Probe AH wurde vollständig hydrogeniert, erkennbar am einzelnen PL-Maximum, das über die energetische PL-Position der getemperten Probe hinaus zu höheren Energien ( $E_{Max}(10\text{ K}) = 1,13\text{ eV}$ ) verschoben wurde. Unter Verwendung der Parameter  $\alpha = 6 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$  und  $\beta = 300\text{ K}$  [Pot01] und bei Vernachlässigung der Stokes-Verschiebung ergibt sich gemäß der Varshni-Anpassung (vgl. Gleichung 4.1) für das PL-Maximum bei  $T = 300\text{ K}$ :  $E(300\text{ K}) = 1,04\text{ eV}$ . Diese Energie stimmt erstaunlich gut mit der Bandlücke überein, die für eine stickstofffreie Ga<sub>0,7</sub>In<sub>0,3</sub>As/GaAs-Heterostruktur bei  $T = 300\text{ K}$  erwartet wird (vgl. Abbildung 2.4 bzw. [Tix05]). Demnach führt die Hydrogenierung der (GaIn)(NAs)-Probe, wie bereits in Abschnitt 2.2 angedeutet, zu einer vollständigen Passivierung der Stickstoffatome und damit zu einer Regeneration der optischen Eigenschaften des ursprünglichen (GaIn)As-Wirtskristalls.

Für eine endgültige Aussage über den Zusammenhang zwischen der PL-Intensität und der Nachbehandlung der (GaIn)(NAs)-Proben ist die Auswertung der zeitaufgelösten Transienten notwendig. Bevor dies näher untersucht wird, soll zunächst die charakteristische Energieskala der einzelnen Proben bestimmt werden. Dazu wurden in Abbildung 5.6 die temperaturabhängige Verschiebung des PL-Maximums (links) und die PL-Linienbreite (rechts) für die Proben O, A und AH ausgewertet ( $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ ).

Mit Hilfe der Messungen für das Hochdichteregime, in dem die Emission von der Interband-Rekombination dominiert wird, konnte das Temperaturverhalten der jeweiligen Bandkanten, d.h. der Varshni-Verlauf bestimmt werden. Um die Stokes-Verschiebung abschätzen zu können, sind die energetischen Positionen der PL-Maxima zusammen mit den zugehörigen Varshni-Kurven (gestrichelt) aufgetragen worden. In der S-förmigen Temperaturabhängigkeit des PL-Maximums zeigt sich dabei deutlich der unterschiedliche Einfluß der Stickstoffatome auf die Lokalisierung der einzelnen Proben. In der Reihenfolge O→A→AH nimmt die Temperatur  $T_{st}$ , bei der die größte Stokes-Verschiebung  $\epsilon_{st}^{max}$  registriert wird (in Abbildung 5.6 durch Pfeile gekennzeichnet), ab, während sich gleichzeitig  $\epsilon_{st}^{max}$  verkleinert. Das Tempern führt zu einer schmalere Verteilungsfunktion der Stickstoffatome über die möglichen Nächste-Nachbar-Konfigurationen und damit zu einer Verkleinerung der charakteristischen Energieskala  $\epsilon_0$ . Ebenso resultiert aus der H-induzierten

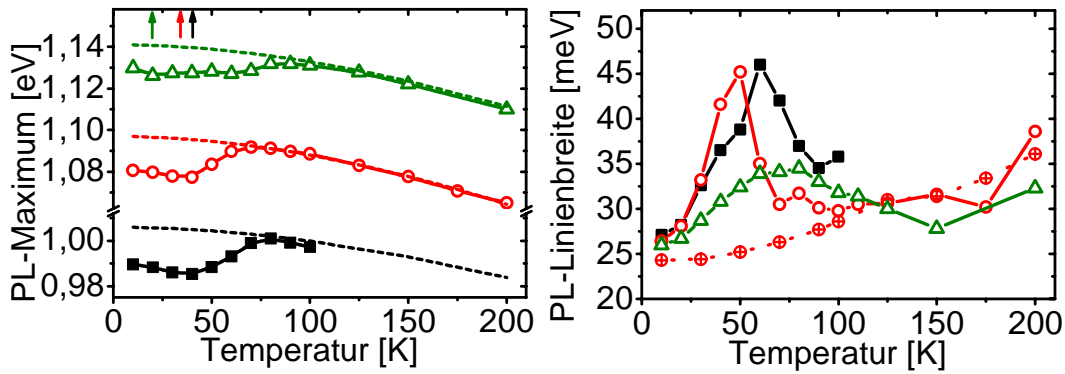


Abbildung 5.6: Links - temperaturabhängige Verschiebung des PL-Maximums für die Proben O (■), A (○) und AH (△) bei  $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$  (gestrichelt: Varshni-Verlauf, Pfeile =  $T_{st}$  für maximalen Stokes-Shift)  
Rechts - Linienbreite als Funktion der Temperatur für die Proben O (■), A (○) und AH (△) bei  $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$ . Zusätzlich ist Probe A bei  $\rho_{exc} \sim 117 \text{ W/cm}^2$  gezeigt ( $\oplus$ )

Passivierung der N-Atome eine weitere Verkleinerung der typischen Energiefluktuationen des Unordnungspotentials. In KMC-Simulationen konnte gezeigt werden, daß die Energieskala über die Beziehung  $kT_{st} \sim (0,6 - 0,8)\epsilon_0$  bestimmbar ist [Grü04b, Rub05b]. Damit ergeben sich folgende Lokalisierungsskalen:  $\epsilon_0 \sim 4,4 - 5,9 \text{ meV}$  ( $T_{st} = 41 \text{ K}$ ) für die unbehandelte Probe,  $\epsilon_0 \sim 3,5 - 4,8 \text{ meV}$  ( $T_{st} = 33 \text{ K}$ ) für die getemperte Probe und  $\epsilon_0 \sim 2,2 - 2,9 \text{ meV}$  ( $T_{st} = 20 \text{ K}$ ) für Probe AH. Der Vergleich der Daten für die hier untersuchten  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,01}\text{As}_{0,99}$ -Mehrfachquantenfilme mit der Auswertung in [Rub05b] ergibt eine außerordentlich gute Übereinstimmung. Die dort präsentierten Werte für die unbehandelte und die getemperte  $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,017}\text{As}_{0,983}$ -Probe (in [Rub05b] mit B bezeichnet) liegen etwa  $0,5\text{-}1 \text{ meV}$  über den hier gefundenen, was durch die höhere Stickstoffkonzentration ( $\Delta y_N \sim 0,7\%$ ) erklärt werden kann.

Wie in Abschnitt 5.1.1 bereits erwähnt, ist gerade die temperaturabhängige PL-Linienbreite geeignet, um zu entscheiden, welche der beiden Zustandsdichteverteilungen - Gauß- oder Exponentialform - für das vorliegende Materialsystem relevant ist. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 5.6 auf der rechten Seite dargestellt. Alle Proben zeigen für  $T < 100 \text{ K}$  ein lokales Maximum in der Linienbreite. Folglich ist die korrekte Beschreibung für die Verteilung lokalisierter Zustände im (GaIn)(NAs)/GaAs-Materialsystem die exponentielle Form  $g(\epsilon) = N_0/\epsilon_0 \cdot \exp[-(\epsilon/\epsilon_0)]$ . Im Vergleich zeigt sich, daß die Linienbreite bei kleinen Temperaturen  $\Delta\epsilon_{T \rightarrow 0}$  in der Serie von O über A nach AH abnimmt. Da  $\Delta\epsilon_{T \rightarrow 0}$  eine obere Grenze für  $\epsilon_0$  darstellt (vgl. Abschnitt 5.2, [Rub05b]), wird auch hier der Trend erkennbar: Tempern und Hydrogenieren führen jeweils zu einer verminderten, charakteristischen Energieskala für die stickstoffinduzierte Störstellenverteilung nahe der Bandkante.



Aus der Temperatur  $T_{\Delta\epsilon}$ , bei der die Linienbreite maximal wird, läßt sich  $\epsilon_0$  wie folgt abschätzen [Rub05c]:  $kT_{\Delta\epsilon} \sim (1,0 - 1,2)\epsilon_0$ . Für die unbehandelte und die getemperte Probe ergeben sich somit typische Fluktuationen im Unordnungspotential im Bereich von  $\epsilon_0 \sim 4,5 - 5,5 \text{ meV}$  ( $T_{\Delta\epsilon} = 63 \text{ K}$ ) bzw.  $\epsilon_0 \sim 3,4 - 4,1 \text{ meV}$  ( $T_{\Delta\epsilon} = 47 \text{ K}$ ) in sehr guter Übereinstimmung mit den aus  $T_{st}$  extrahierten Werten. Hierbei sei erwähnt, daß die Temperaturabhängigkeit der PL-Linienbreite für die getemperte Probe im Hochdichteregime ( $\rho_{exc} \sim 117 \text{ W/cm}^2$ , ebenfalls in Abbildung 5.6 gezeigt) kein Maximum  $T_{\Delta\epsilon}$  aufweist. Das ist jedoch mit den bisherigen Aussagen verträglich, da die Linienbreite für hohe Anregungsdichten zunehmend von der strahlenden Interband-Rekombination freier Ladungsträger dominiert wird und diese ihrerseits von Lokalisierungseffekten nicht beeinflusst werden.

Für die getemperte und anschließend hydrogenierte Probe (AH) ist die Auswertung an dieser Stelle nicht aussagekräftig, da sowohl Maximum als auch Linienbreite der PL eine unerwartete Temperaturabhängigkeit zeigen. Für das PL-Maximum wird nicht ein einfacher, S-artiger Verlauf sondern ein „Doppel-S“ gefunden (vgl. Abbildung 5.6 links). Gleichzeitig weist die PL-Linienbreite ein sehr stark verbreitertes Maximum bei  $T \sim 70 \text{ K}$  auf. Die physikalische Herkunft dieser zueinander passenden Phänomene ist bisher noch nicht eindeutig geklärt: Unter der Annahme, daß der doppelt S-förmige Verlauf der PL-Maximumverschiebung eine Faltung zweier S-Kurven darstellt, könnte das Maximum der Stokesverschiebung bei  $T_{st} = 20 \text{ K}$  der Verteilung lokalisierter Zustände nahe der Bandkante zugeschrieben werden. Das zweite Maximum bei  $T \sim 62 \text{ K}$  müßte dann durch tiefer liegende, lokalisierte Zustände geprägt sein. Das Hydrogenieren führt nicht nur zur Passivierung der lokalisierten Zustände nahe der Bandkante und damit zur Verminderung der typischen Energieskala, auf der das Unordnungspotential fluktuiert, sondern gleichzeitig auch zur Bildung neuer lokalisierter Zustände, verursacht durch diverse N-H-Komplexe,  $\text{H}_2$ -Molekülen, usw.. Diese liegen tiefer in der Bandlücke und sorgen für den Einbruch der PL-Intensität. Wie weit genau die neuen Störstellenzustände von den Bandkanten entfernt sind, ist noch Gegenstand aktueller Untersuchungen. Allerdings liegt die Vermutung nahe, daß sie aufgrund ihrer wahrscheinlich zu niederenergetischen Lage nicht für die Erklärung des zweiten gefundenen Maximums in der Stokes-Verschiebung herangezogen werden können. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit weiteren theoretischen Berechnungen könnte an dieser Stelle hilfreich sein und ist für die Zukunft geplant.

Beim Vergleich der zeitintegrierten PL-Spektren wurde bereits festgestellt, daß die PL-Intensität durch das Tempern der Proben um einen Faktor 4 zunimmt, während die Signalstärke durch das anschließende Hydrogenieren drastisch um einen Faktor 20 verringert wird (vgl. Abbildung 5.5). Üblicherweise wird argumentiert, daß eine höhere Intensität durch eine geringere Dichte nichtstrahlender Rekombinationszentren hervorge-

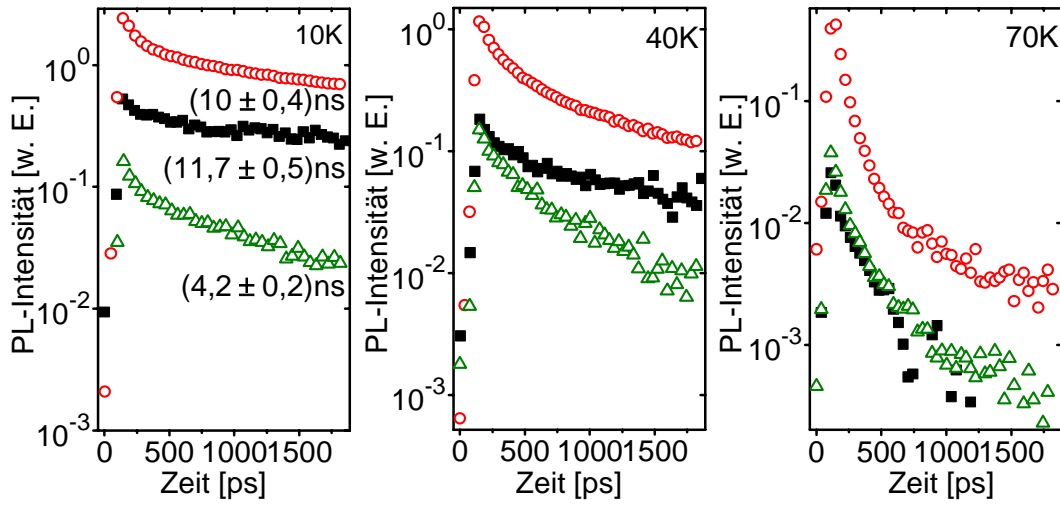


Abbildung 5.7: Spektral integrierte PL-Transienten für die Proben O (■), A(○) und AH (△) bei  $T = 10\text{ K}$  (links),  $40\text{ K}$  (mitte) bzw.  $70\text{ K}$  (rechts). ( $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ )

rufen wird und sich demzufolge auch in längeren PL-Lebensdauern widerspiegeln müsse. Diese Argumentation gilt jedoch nicht allgemein, wie der folgende Vergleich zeigt. In Abbildung 5.7 sind die spektral integrierten PL-Transienten der drei relevanten Proben für die Temperaturen  $T = 10\text{ K}$ ,  $40\text{ K}$  und  $70\text{ K}$  dargestellt ( $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ ). Im Fall  $T = 10\text{ K}$  sind die zugehörigen PL-Lebensdauern explizit angegeben. Diese wurden aus dem langlebigen Zeitabschnitt mittels des Rückläufers extrahiert (vgl. Abschnitt 3.2).

Obwohl die zeitintegrierte PL deutlich intensiver ist, wird für die getemperte Probe die Lebensdauer  $\tau_{PL}$  der lokalisierten Exzitonen nicht länger sondern geringfügig kürzer:  $\tau_{PL} = 11,7\text{ ns}$  für Probe O bzw.  $\tau_{PL} = 10\text{ ns}$  für Probe A. Auffällig ist auch, daß bereits die anfängliche PL-Intensität  $I_{Anf}$  der getemperten Probe um einen Faktor 4 größer ist als die der unbehandelten Probe. Die zusätzlich hydrogenierte Probe zeigt eine PL-Abfallzeit, die nur 2,5-mal kleiner ist als die von Probe A. Der Faktor 20 für die zeitintegrierte PL erklärt sich wiederum aus der Anfangsintensität, die um eine Größenordnung kleiner ausfällt als bei der getemperten Probe. Erhöht sich nun die Temperatur des Systems ( $T = 40\text{ K}$ ), so gleicht sich die Transiente von Probe A zunehmend der von AH an, während die Abfallzeit der PL für Probe O nur allmählich kleiner wird. Dagegen nimmt die anfängliche PL-Intensität der unbehandelten Probe in diesem Regime stark ab, während Probe A nur eine leichte Abnahme zeigt und die Anfangsintensität von Probe AH praktisch konstant bleibt. Für noch höhere Temperaturen ( $T \rightarrow 70\text{ K}$ ) werden alle PL-Transienten extrem kurzlebig - ein typisches Verhalten für Materialien, die eine erhöhte Dichte nichtstrahlender Rekombinationszentren aufweisen - und fallen mit der gleichen Lebensdauer ab. Nichtsdestotrotz zeigt Probe O immer noch die stärkste Verminderung von  $I_{Anf}$ , wohingegen A und AH ein identisches Temperaturverhalten zeigen.

Im folgenden soll ein phänomenologisches Modell vorgestellt werden, das alle obigen Ergebnisse für die zeitaufgelösten Untersuchungen an der (GaIn)(NAs)-Probenserie begründen kann. Dieses fand in Grundzügen bereits Verwendung beim Vergleich des Ratengleichungsmodells mit den gemessenen, dichteabhängigen PL-Transienten in Abbildung 5.4 und wurde für die Diskussion des ungewöhnlichen Temperaturverhaltens der Stokes-Verschiebung bzw. PL-Linienbreite von Probe AH (vgl. Abbildung 5.6) herangezogen. Eine schematische Darstellung der verschiedenen relevanten, miteinander wechselwirkenden Prozesse ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

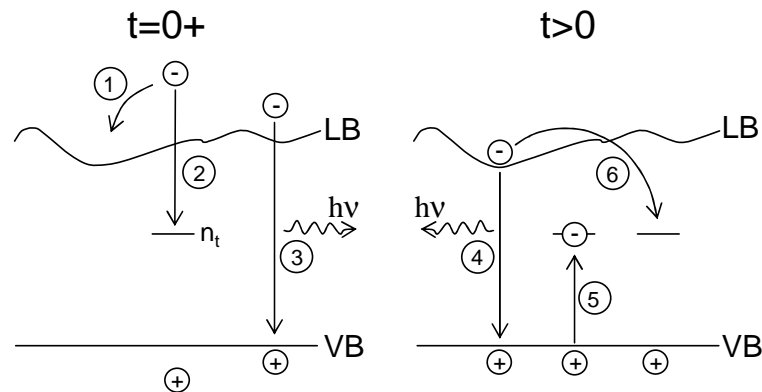


Abbildung 5.8: Phänomenologisches Modell: Wechselspiel zwischen der Lokalisierung von Ladungsträgern, ihrem Einfang in tiefe Störstellen sowie der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombination (siehe Text).

Auf der linken Seite ist die Dynamik für Zeiten kurz nach der optischen Anregung dargestellt ( $T = 0+$ ). Es wird angenommen, daß die Lokalisierungseffekte, d.h. die unordnungsinduzierten Fluktuationen des Coulomb-Potentials, v.a. im Leitungsband auftreten. Da das ausgebildete Stickstoffstörstellenband energetisch im Bereich des Leitungsbandes liegt, ist die obige Annahme gerechtfertigt und führt zu einem vereinfachten Bild, in dem lokalisierte Elektronen und delokalisierte Löcher strahlend rekombinieren. Experimentell wurde dieser Zusammenhang durch Untersuchungen der PL-Anstiegsflanken sowie durch Magneto-PL-Messungen an stickstoffhaltigen Proben bestätigt [Sun02, Pol04]. Nach der optischen Anregung relaxieren freie Ladungsträger an die Bandkante und können entweder N-induzierte, lokalisierte Zustände besetzen (1) oder strahlend rekombinieren (3). Ein weiterer Prozeß, der im (GaIn)(NAs)-Materialsystem eine entscheidende Rolle spielt, ist der Einfang der Ladungsträger in nichtstrahlende Rekombinationszentren (2). Als Ursache für diese Störstellen sind z.B. wachstumsinduzierte Defekte (Grenzflächenrauigkeiten, Defektatome<sup>1</sup>, Gitterfehlstellen, besetzte Zwischengitterplätze, z.B. durch Wasserstoff) oder durch Hydrogenierung hervorgerufene Störungen (verschiedenste N-H-Komplexe, H<sub>2</sub> auf Zwischengitterplätzen, Oberflächendegradation) denkbar.

<sup>1</sup>bei der MOVPE v.a. Kohlenstoff

Aus der Proben- und Temperaturabhängigkeit der Anfangsintensität  $I_{Anf}$  können bereits folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: Da das Tempern (Hydrogenieren) zu einer Abnahme (Zunahme) der Defektdichte führt und dies direkt mit  $I_{Anf}$  korreliert ist, muß der Einfang in diese Defekte effizient und schnell sein. Die Rekombination über defektartige Zustände innerhalb der Bandlücke wird mittels der Shockley-Read-Hall-Statistik (SRH) beschrieben [Sze81]. Dabei gilt für die Netto-Rekombinationsrate  $R_{SRH}$ :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\sigma_n \left( n + n_i \exp\left[\frac{E_t - E_F}{kT}\right] \right) + \sigma_p \left( p + n_i \exp\left[\frac{E_F - E_t}{kT}\right] \right)} \cdot \sigma_n \sigma_p v_{th} N_t \quad . \quad (5.12)$$

Neben den freien Elektronen- bzw. Lochdichten  $n$  bzw.  $p$  und der intrinsischen Ladungsträgerdichte  $n_i$  sind weiterhin relevant die Einfangquerschnitte  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$ , die thermische Ladungsträgergeschwindigkeit  $v_{th}$ , die Defektdichte  $N_t$  sowie der relative Abstand zwischen Fermienergie und energetischer Position des Defektzustandes ( $E_t - E_F$ ). Da die SRH-Rekombination nur für Defekte nahe der Fermikante effektiv ist, diese aber für tiefe Temperaturen und intrinsische Halbleiter in erster Näherung in der Mitte der Bandlücke liegt, muß es sich bei den Defekten in (GaIn)(NAs) um tiefe Störstellen handeln. Als konkurrierender Verlustmechanismus zu (1) und (3) müssen diese Störstellen einen großen Einfangquerschnitt für Elektronen haben, da sonst die strahlende Rekombination und die Lokalisierung in bandkantennahen Zuständen auch zu frühen Zeiten die PL-Dynamik dominieren würden. Unter der Annahme, daß  $\sigma_n \gg \sigma_p$  und  $n = p \gg n_i$  gilt, vereinfacht sich Gleichung 5.12 zu folgendem Ausdruck:

$$R_{SRH} \approx n \sigma_p v_{th} N_t \quad . \quad (5.13)$$

Auf der rechten Seite von Abbildung 5.8 sind die möglichen Prozesse für spätere Zeiten  $t > 0$  dargestellt. Neben der strahlenden Rekombination der lokalisierten Ladungsträger (4) kann bei höheren Ladungsträgerdichten auch die Rekombination freier Elektronen und Löcher eine Rolle spielen (3). Löcher können nichtstrahlend mit Elektronen rekombinieren, die in tiefen Störstellen gefangen wurden (5). Zusätzlich können lokalisierte Elektronen bei steigender Temperatur thermisch über die Beweglichkeitskante angeregt und durch eine tiefe Störstelle wieder eingefangen werden (6). Während die Prozesse (3) und (4) bei zunehmender Temperatur langsamer werden, gewinnen (5) und (6) an Bedeutung, da die thermische Geschwindigkeit  $v_{th}$  und damit auch die Defektrekombination  $R_{SRH}$  für höhere T größer wird.

Dieses Modell liefert eine einfache Interpretationsmöglichkeit für die Ergebnisse der untersuchten Transienten. Ursache für den schnellen Abfall zu kurzen Zeiten und bei tiefen Temperaturen ist die noch heiße Ladungsträgerverteilung, die für schnelle Prozesse (2) und (3) sorgt. Dabei ist der anfänglich schnelle Intensitätsverlust in der Rei-

henfolge  $O \rightarrow A \rightarrow AH$  stärker ausgeprägt. Dies ist die Konsequenz einer abnehmenden, N-induzierten Lokalisierung, wodurch die effektive Elektronendichte  $n$  und damit nach Glg. 5.13 simultan die Defektrekombination  $R_{SRH}$  vergrößert wird. Deshalb und weil die Defektdichte  $N_t$  beim Hydrogenieren stark ansteigt, besitzt Probe AH zusätzlich die geringste Anfangsintensität  $I_{Anf}$ . Insbesondere führt die gegenüber der unbehandelten Probe kürzere PL-Lebensdauer von A bei gleichzeitig höherer Anfangs- bzw. Gesamtintensität zur Schlußfolgerung, daß die strahlende Rekombination (RR) für die Proben O und A bei tiefen Temperaturen und zu langen Zeiten dominant ist und daß die zugehörige Rate durch das Tempern verstärkt wird. Die Verkleinerung der charakteristischen Energieskala in der getemperten Probe bewirkt einen verbesserten Wellenfunktionsüberlapp von lokalisierten Elektronen und Löchern und damit einen effizienteren RR. Die langsame Zeitkomponente der Probe AH ( $\tau = 4,2 \text{ ns}$ ) ist schneller als bei O und A, da die noch kleineren Potentialfluktuationen die RR zusätzlich beschleunigen, während gleichzeitig die Defektdichte  $N_t$  bzw. die Defektrekombination maximal ist. Außerdem können Ladungsträger einfacher thermisch aus lokalisierten Zuständen befreit werden, weshalb Prozeß (6) an Bedeutung gewinnt. Für höhere Temperaturen spielt die Lokalisierung eine untergeordnete Rolle. Daher sind die Lebensdauern für  $T = 70 \text{ K}$  bei allen Proben identisch.

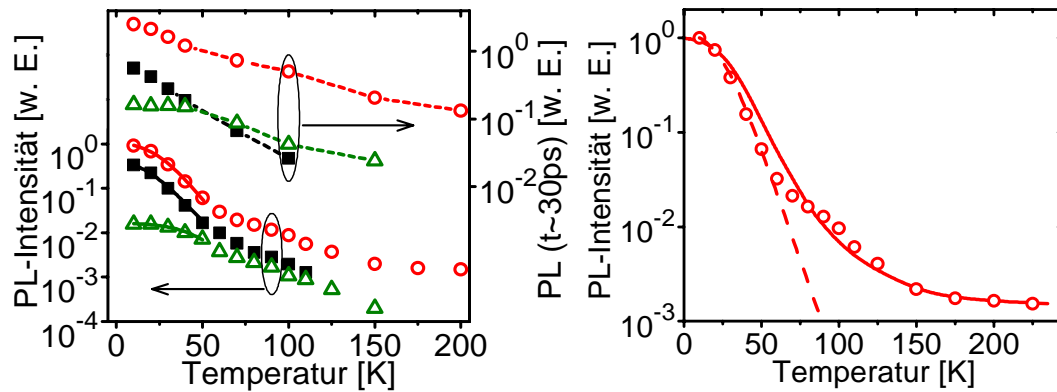


Abbildung 5.9: T-abhängige PL der Proben O (■), A (○) und AH (△) bei  $\rho_{exc} \sim 14 \text{ W/cm}^2$   
Links - zeitlich integrierte PL-Intensität und Signal bei  $t \sim 30 \text{ ps}$  (durchgezogene Linien = Fit nach Formel 5.14).  
Rechts - Vergleich von Experiment, Gleichung 5.14 (gestrichelt) bzw. erweiterter KMC-Simulation (durchgezogen) für Probe A.

Eine weitere Bestätigung des phänomenologischen Modells liefert Abbildung 5.9, in der die Anfangsintensitäten  $I_{Anf} = I(t \sim 30 \text{ ps})$  und die zeitintegrierten PL-Intensitäten für die Proben O, A und AH temperaturabhängig dargestellt sind ( $\rho_{exc} = 14 \text{ W/cm}^2$ ). Die Anfangsintensitäten spiegeln die relative Bedeutung der Prozesse (1), (2) und (3) wider. Für alle Proben nimmt  $I_{Anf}$  mit steigender Temperatur ab, da sich das Einfangen in nichtstrahlende Störstellen beschleunigt, während die strahlende Rekombination langsamer und die

Lokalisierung der Ladungsträger zunehmend schwächer wird. Der temperaturabhängige Abfall der Anfangsintensität ist um so deutlicher, je größer die Dichte der stickstoffinduzierten, lokalisierten Zustände nahe der Bandkante ist. Probe AH zeigt im Bereich  $T < 50\text{ K}$  eine fast konstante Anfangsintensität und für  $T > 50\text{ K}$  eine mit Probe A vergleichbare Abhängigkeit, während  $I_{Anf}$  für die unbehandelte Probe O über den gesamten Temperaturbereich am stärksten abnimmt. Dies ist wiederum darauf zurückzuführen, daß die Dichte lokalisierter Zustände in der Reihenfolge  $O \rightarrow A \rightarrow AH$  abnimmt.

Aus Abbildung 5.9 wird ersichtlich, daß der temperaturabhängige Verlauf der zeitintegrierten PL-Intensität bei allen Proben für  $T < 50\text{ K}$  mit zunehmender Erwärmung schnell abnimmt und für  $T > 150\text{ K}$  langsam in ein Plateau übergeht. Im Tieftemperaturregime folgt der Verlauf nicht einer einfachen Arrhenius-Gleichung, sondern verhält sich ähnlich wie die PL in amorphem Silizium [Gre00]. Die Daten können mittels zweier anpaßbarer Parameter durch die empirische Beziehung

$$I \propto \frac{1}{1 + B \cdot \exp(T/T_0)} \quad (5.14)$$

beschrieben werden [Str74, Str91]. Die Anpassung (durchgezogene Linien in Abbildung 5.9) liefert für die einzelnen Proben folgende Parameter:  $B = 0,19 / T_0 = 10,1\text{ K}$  für O,  $B = 0,08 / T_0 = 9,2\text{ K}$  für A bzw.  $B = 0,02 / T_0 = 11,5\text{ K}$  für AH. Die Temperaturabhängigkeit ist v.a. durch Parameter B charakterisiert und nimmt wiederum von O nach A nach AH stark ab. Für tiefe Temperaturen resultiert Gleichung 5.14 aus der Annahme, daß eine exponentielle Verteilung nichtstrahlender oder lokalisierter Zustände existiert [Gee79, Str91]. Werden Exzitonen thermisch aus den lokalisierten Zuständen über die Beweglichkeitskante angehoben, so können sie einerseits nichtstrahlend zerfallen. Andererseits werden sie mit der Wahrscheinlichkeit  $N_t / (N_{NR} + N_t)$  wieder von lokalisierten Störstellenzuständen eingefangen, wobei  $N_{NR}$  ( $N_t$ ) die Dichte nichtstrahlender (bzw. lokalisierter) Zustände angibt. Unter Berücksichtigung beider Prozesse ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz [Rubb]:

$$I = I_0 \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \left[ 1 + v_0 \tau_0 \frac{N_{NR}}{N_{NR} + N_t} \exp(-\epsilon/kT) \right]^{-1}, \quad (5.15)$$

woraus für  $T \rightarrow 0\text{ K}$  die Beziehung  $I \propto \exp(-T/T_0)$  folgt. Zusätzlich kann der Parameter  $T_0$  zu wichtigen, stoffspezifischen Materialparametern in Beziehung gesetzt werden:

$$T_0 = \epsilon_0 k^{-1} \ln^{-1} \left[ v_0 \tau_0 \frac{N_{NR}}{N_{NR} + N_t} \right]. \quad (5.16)$$

Wird die kinetische Monte-Carlo-Simulation aus Kapitel 5.1.1 um den Prozeß des Wiedereinfangs thermisch befreiter Ladungsträger in lokalisierte Zustände erweitert, so läßt

sich die PL-Intensität  $I_{PL}(T)$  im Exzitonenbild berechnen. In Abbildung 5.9 ist auf der rechten Seite der Vergleich der experimentellen Daten mit den aus Gleichung 5.14 bzw. aus der KMC-Simulation gewonnenen Theoriewerten dargestellt. Während die einfache Näherung  $I \propto \exp(-T/T_0)$  nur für den Tieftemperaturbereich gut mit dem Experiment übereinstimmt, liefert die KMC-Simulation auch für hohe Temperaturen vergleichbare Werte. Dabei wird v.a. das PL-Plateau bei  $T > 150\text{ K}$  korrekt wiedergegeben. In diesem Bereich läßt sich aus dem asymptotischen Verhalten  $I/I_0 \approx [1 + N_{NR}v_0\tau_0/(N_{NR} + N_t)]^{-1}$  durch die Simulation eine Aussage treffen über das Dichteverhältnis von nichtstrahlenden und lokalisierten Zuständen. Für die getemperte Probe ergibt sich aus dem Vergleich:  $N_{NR}/(N_{NR} + N_t) \sim 0,12$ . Leider ist die weitere Auswertung für die Proben O und AH an dieser Stelle nicht möglich, da die experimentellen Daten für den Hochtemperaturbereich nicht bestimmt werden konnten. Für die Zukunft ist geplant, diese Messungen mit einer neuen, sensitiveren Streackkamera zu wiederholen, um so quantitativ bestimmen zu können, inwiefern die Dichte von nichtstrahlenden Zentren und lokalisierten Zuständen durch ein nachträgliches Tempnern bzw. Hydrogenieren verändert wird.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde untersucht, wie sich die Nachbehandlung von (GaIn)(NAs)-Quantenfilmen auf die Emissionsdynamik dieser Heterostrukturen auswirkt. Es wurde gezeigt, daß das Tempnern eine Steigerung der PL-Intensität bei gleichzeitig schnellerer PL-Abfallzeit für tiefe Temperaturen zur Folge hat. Während der Intensitätsanstieg auf die allgemeine Verbesserung der Kristallqualität hindeutet, kann die kurzlebige Emission nur durch eine dominierende, strahlende Rekombination der in N-induzierten Störstellen lokalisierten Ladungsträger erklärt werden. Hydrogenieren führte wie Tempnern zur Blauverschiebung des PL-Maximums, aber auch zu einer drastischen Intensitätsabnahme.

Zur Erklärung der gefundenen, experimentellen Ergebnisse wurde ein phänomenologisches Modell formuliert, das die Existenz von energetisch tiefliegenden Störstellen fordert. Die durch diese Störstellen hervorgerufene, nichtstrahlende Rekombination stellt einen Konkurrenzprozeß dar zur Lokalisierung der Ladungsträger in stickstoffinduzierten Zuständen bzw. zur strahlenden Rekombination, wobei im Zuge der Shockley-Read-Hall-Statistik ein großer Einfangquerschnitt für Elektronen angenommen werden muß. Beim Vergleich der einzelnen (GaIn)(NAs)-Proben konnte verifiziert werden, daß das Tempnern zu einer kleineren Dichte lokalisierter Zustände nahe der Bandkante führt, und daß daraus eine verminderte Energieskala typischer Fluktuationen des Unordnungspotentials resultiert. Gleichzeitig bewirkt dieser Prozeß eine Verkleinerung der Zustandsdichte

tiefer Störstellen. Beim Hydrogenieren werden die Potentialfluktuationen weiter verkleinert, während die Dichte der niederenergetischen Störstellenzustände stark ansteigt. Zur Quantifizierung dieser Effekte wurde neben einem analytisch lösbaeren Ratengleichungsmodell v.a. eine rechenintensive, kinetische Monte-Carlo-Simulation verwendet. Für die Energieskalen  $\epsilon_0$  der Lokalisierung ergaben sich die in Tabelle 5.1 gezeigten Abschätzungen. Zusätzlich konnte das Dichteverhältnis von nichtstrahlenden und lokalisierten Zuständen für die getemperte Probe als  $N_{NR}/(N_{NR} + N_t) \sim 0,12$  bestimmt werden.

| Probe              | O         | A         | AH        |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\epsilon_0 [meV]$ | 4,4 - 5,9 | 3,5 - 4,8 | 2,2 - 2,9 |

Tabelle 5.1: Charakteristische Energieskala  $\epsilon_0$  für die (GaIn)(NAs)-Probenserie

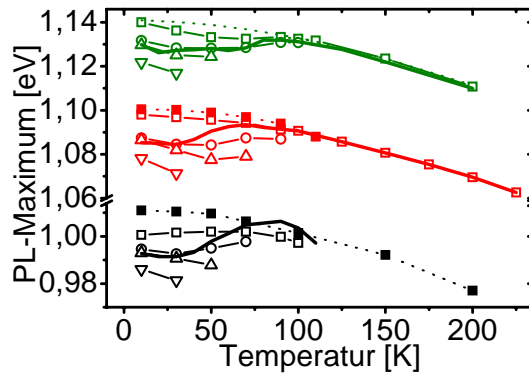


Abbildung 5.10: Temperaturabhängige Position des PL-Maximums für die Proben **O**, **A** und **AH** bei verschiedenen Detektionszeiten:  $t \sim 25$  ps  $\square$ ,  $600$  ps  $\circ$ ,  $1730$  ps  $\triangle$  und  $6500$  ps  $\nabla$  ( $\rho_{exc} \sim 14$  W/cm<sup>2</sup>) bzw.  $t \sim 30$  ps ( $\rho_{exc} \sim 117$  W/cm<sup>2</sup>)  $\blacksquare$ , durchgezogene Linie = zeitintegriert.

Abschließend sei bemerkt, daß die Auswertung der zeitintegrierten Position des PL-Maximums im Fall einer gepulsten Anregung nur als Näherung verstanden werden darf, die über das transiente Emissionsverhalten mittelt. Eine genauere Betrachtung erfordert die zeitabhängige Bestimmung der PL-Maxima, wie dies am Beispiel der (GaIn)(NAs)-Proben in Abbildung 5.10 gezeigt ist. Dabei wird deutlich, daß frühere Zeiten höheren Ladungsträgerdichten bzw. geringeren Abweichungen vom temperaturabhängigen Varshni-Verlauf entsprechen (vgl. auch Kapitel 7.5).



## 6 Einfluß der Dotierung im (GaIn)(NAs)-Materialsystem

Während in den beiden vorangegangenen Kapiteln die optischen Eigenschaften von nominell undotierten Proben beschrieben wurden, behandelt der folgende Abschnitt n- bzw. p-dotierte (GaIn)(NAs)-Epischichten. Nach einer kurzen Einführung in das Thema stickstoffhaltiger Solarzellen wird im Teil 6.2 mit Hilfe zeitaufgelöster PL-Messungen der Einfluß der Dotierung auf die Emissionsdynamik diskutiert. Abschließend beschreibt Abschnitt 6.3 die laserinduzierten Veränderungen in der Photolumineszenz bei langanhaltender, optischer Anregung mittels intensiver Laserstrahlung.

### 6.1 Motivation: Solarzellen

Grundprinzip einer Solarzelle ist die Konversion von Sonnenlicht in direkt nutzbare, elektrische Energie. Zu diesem Zweck müssen die im Halbleitermaterial durch Absorption des Sonnenlichts angeregten Elektronen und Löcher in einem p/n-Übergang<sup>1</sup> räumlich voneinander getrennt werden. Sowohl die strahlende als auch die nichtstrahlende Rekombination stellen in diesem Bauelement einen Verlustmechanismus dar. Für die interne Quanteneffizienz der Solarzelle ist neben einem großen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  v.a. die Diffusionslänge  $L$  der Minoritätsladungsträger entscheidend. Die Diffusionslänge hängt vom Diffusionskoeffizienten  $D$  der Minoritätsladungsträger und deren Lebensdauer  $\tau$  ab. Über die Einstein-Beziehung für den Diffusionskoeffizienten ( $D = kT\mu/e$ ) ergibt sich:

$$L = \sqrt{\frac{kT}{e} \cdot \mu \tau} \quad . \quad (6.1)$$

Grundvoraussetzung für eine effiziente Solarzelle ist eine möglichst große Diffusionslänge, d.h. eine lange Lebensdauer der Minoritätsladungsträger gepaart mit einer hohen

---

<sup>1</sup>p/n-Übergang = eine p-dotierte und eine n-dotierte Schicht mit gemeinsamer Grenzfläche.

Beweglichkeit. Um die Quanteneffizienz weiter zu steigern, werden Solarzellen aus verschiedenen Materialien übereinander gestapelt. In diesen Tandemzellen (engl. multijunction solar cell) läßt sich ein noch größerer spektraler Teil des Sonnenlichts durch die unterschiedlichen Absorptionsbereiche nutzen.

Wie schon im Grundlagenteil angedeutet, ist das (GaIn)(NAs)-Materialsystem für die Photovoltaik von großem Interesse, da es den energetischen Bereich um 1,0 eV abdeckt und somit die bestehenden Tandemzellen (z.B. 1,8 eV-(GaIn)P/1,4 eV-GaAs/0,7 eV-Ge) ideal ergänzen würde. Da der resultierende Photostrom des gesamten Bauelements jedoch durch die jeweils schlechteste Einzelzelle begrenzt wird, werden an die Halbleiterschichten höchste Anforderungen in Bezug auf strukturelle Integrität gestellt. Für die Gewährleistung einer hohen Quanteneffizienz muß dabei v.a. die Dichte intrinsischer, nichtstrahlender Rekombinationszentren (Defekte und Störstellen) minimiert werden. Die Quanteneffizienz gegenwärtiger (GaIn)(NAs)-Solarzellen ist immer noch unzureichend. Insbesondere fallen die geringen Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger auf [Kur02]. Dies liegt zum einen an der geringen Beweglichkeit: Experimentell wurden für Löcher und Elektronen Werte im Bereich von  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gefunden [Gei98]. Während die Löcherbeweglichkeit nur um einen Faktor 2 kleiner als bei GaAs ist, verringert sich  $\mu_e$  um mehr als eine Größenordnung, was noch einmal bestätigt, daß der Stickstoff vorrangig das Leitungsband beeinflusst. Zum großen Teil werden die geringen Diffusionslängen auch durch die sehr kurze Lebensdauer der Ladungsträger bei hohen Temperaturen verursacht (vgl. Abbildung 5.7, [Kas01]). Im typischen Arbeitsbereich der Solarzellen ( $T > 300 \text{ K}$ ) spielen die N-induzierten, lokalisierten Zustände nahe der Bandkante keine Rolle, da lokalisierte Ladungsträger sehr effizient thermisch über die Beweglichkeitskante angeregt werden. Die Lebensdauer bzw. Emissionsdynamik wird allein von der nichtstrahlenden Rekombination dominiert. Während der Punkt, daß (GaIn)(NAs) immer noch zu viele Defekte und Störstellen hat, offenkundig ist, ist die Frage nach der Natur dieser Defekte gegenwärtig noch ungeklärt. Neben Grenzflächendefekten, Gitterplatzfehlbesetzungen ( $\text{As}_{\text{Ga}}$ ), Ga-Fehlstellen  $\text{V}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Ga}_\text{i}$  und  $\text{N}_\text{i}$  auf Zwischengitterplätzen und wachstumsbedingten Verunreinigungen (H und C) wurden auch komplexere Paarbindungen ( $\text{N}_\text{i}$ - $\text{N}_{\text{As}}$ ,  $\text{N}_\text{i}$ -As,  $\text{As}_{\text{Ga}}$ - $\text{N}_{\text{As}}$ ) als mögliche nichtstrahlende Rekombinationszentren genannt, von denen einige durch das Tempern der Proben ausgeheilt werden können (vgl. Übersichtsartikel [Gei02]). Eine eindeutige Klärung des Sachverhalts ist nicht zu erwarten, da sich die Art der Effekte abhängig vom Wachstumsverfahren und von den Wachstumsbedingungen ändern kann.

Die (GaIn)(NAs)-Solarzellen benötigen n- bzw. p-dotierte Schichten. Für die n-Dotierung werden häufig Selen und Tellur verwendet, während Zink und Magnesium für die p-Dotierung zur Anwendung kommen. Für eine effiziente Konzeption ist entscheidend, daß

die Schicht mit der größeren Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge die der Sonne zugewandte, obere Lage bildet, während die Schicht mit dem kleineren  $L$  als Basis benutzt wird. Die Beweglichkeit und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger werden im wesentlichen über die Dichte der nichtstrahlenden Zentren bestimmt. Diese lässt sich in zeitaufgelösten PL-Experimenten anhand der Abfallzeit und der PL-Signalstärke diskutieren. Deshalb werden im nächsten Abschnitt dotierte (GaIn)(NAs)-Epischichten untersucht, die als Solarzellenmaterial optimiert wurden.

## 6.2 (GaIn)(NAs)-Epischichten mit Mg/Te-Dotierung

Bei der zu untersuchenden Dotierserie handelt es sich um mittels MOVPE gewachsene, 500 nm dicke (GaIn)(NAs)-Epischichten, die mit 200 nm dickem GaAs bedeckt sind. Für die Anpassung der Energielücke auf  $E_{Gap} \sim 1,0\text{eV}$  wurden 8 % Indium und 3 % Stickstoff verwendet (vgl. Abbildung 2.4). Als Dotierstoffe kamen Tellur (Donator, n) bzw. Magnesium (Akzeptor, p) zum Einsatz. Zusätzlich wurde im undotierten und p-dotierten Fall jeweils eine Probe mit Triethylgallium (TEGa) bzw. Trimethylgallium (TMGa) gewachsen. Um das Tempverhalten der Schichten zu analysieren, wurden Teile der obigen Dotierserie für fünf Minuten bei 700°C unter Arsenstabilisierung ausgeheizt. Tabelle 6.1 liefert einen Überblick über die Dotierkonzentration der fünf unbehandelten bzw. getemperten Proben.

| Probe | Ga-Quelle | Dotierung | unbehandelt                 | getempert                   |
|-------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1     | TEGa      | -         | $5 \cdot 10^{15}(\text{p})$ | $5 \cdot 10^{16}(\text{p})$ |
| 2     | TMGa      | -         | n.n.                        | $1 \cdot 10^{17}(\text{n})$ |
| 3     | TEGa      | Te (n)    | $\sim 10^{18}(\text{n})$    | $\sim 10^{18}(\text{n})$    |
| 4     | TEGa      | Mg (p)    | $< 10^{17}(\text{p})$       | $1 \cdot 10^{18}(\text{p})$ |
| 5     | TMGa      | Mg (p)    | $< 10^{17}(\text{p})$       | $1 \cdot 10^{18}(\text{p})$ |

Tabelle 6.1: Dotierkonzentration in  $1/\text{cm}^3$  für die (GaIn)(NAs)-Probenserie

An allen Proben wurde die zeitaufgelöste PL bei  $T = 290\text{K}$  untersucht. Zur optischen Anregung wurde der Ti:Saphir-Laser verwendet, wobei die Anregungsenergie oberhalb der GaAs-Bandlücke lag. Die Epischichten zeigen im allgemeinen nach intensiver Laserbestrahlung eine verbesserte PL. Dieses Phänomen wird gesondert in Abschnitt 6.3 behandelt. Um dennoch einen Vergleich der Proben untereinander zu ermöglichen, wurde jede (GaIn)(NAs)-Schicht vor der eigentlichen dichteabhängigen Messung für 30 min mit einer Anregungsdichte von  $\rho_{exc} = 5\text{kW}/\text{cm}^2$  bestrahlt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Für  $t_{exc} > 30\text{min}$  bleibt das PL-Signal nahezu konstant.

Abbildung 6.1 zeigt zum Vergleich die zeitintegrierten PL-Spektren der unbehandelten (oben) und getemperten (unten) Proben für geringere Dichten ( $\rho_{exc} = 130 \text{ W/cm}^2$ , links) und im Hochdichteregime ( $\rho_{exc} = 3,8 \text{ kW/cm}^2$ , rechts). Offensichtlich haben die unbehandelten, p-dotierten Proben im Niederdichtefall die größte PL-Intensität, während die n-dotierte Probe das schwächste Signal zeigt. Das Spektrum ist bei allen Proben für  $\rho_{exc} = 3,8 \text{ kW/cm}^2$  deutlich verbreitert, wobei nun die undotierte Probe am stärksten emittiert. Im undotierten Fall ist die Intensität bei Benutzung von TEGa stärker als bei TMGa, während beide unbehandelten, p-dotierten Proben eine identische PL aufweisen.

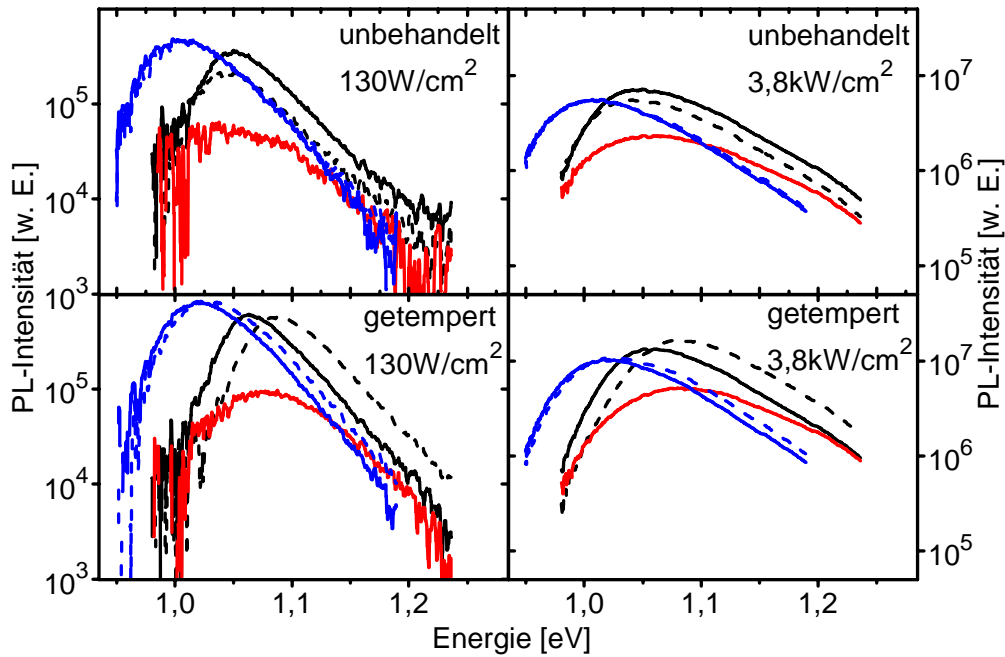


Abbildung 6.1: Zeitintegrierte PL-Spektren der unbehandelten bzw. getemperten Proben in Abhängigkeit von der Dotierung bei  $\rho_{exc} = 130 \text{ W/cm}^2$  und  $3,8 \text{ kW/cm}^2$  (undotiert=schwarz, n-dot.=rot, p-dot.=blau, verwendete Galliumquelle: TEGa=durchgezogene, TMGa=gestrichelte Linie).

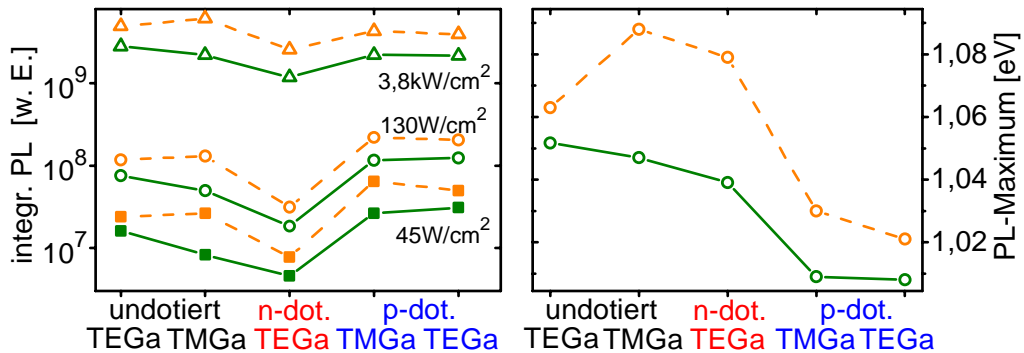


Abbildung 6.2: Integrierte PL-Intensität (links) und Position des PL-Maximums (rechts) für die Dotierungsserie bei  $T = 290 \text{ K}$  und  $\rho_{exc} = 45 \text{ W/cm}^2$  (■),  $130 \text{ W/cm}^2$  (○) bzw.  $3,8 \text{ kW/cm}^2$  (△) (unbehandelt=durchgezogene, getempert=gestrichelte Linien).

Für die getemperten Proben ergibt sich qualitativ ein ähnliches Bild. Ausnahme bilden die mit TMGa gewachsenen Proben. Deren PL-Spektren haben nach dem Tempern eine höhere Intensität als die Kurven der jeweiligen TEGa-Proben. Außerdem sind die TMGa-Kurven zu höheren Energien verschoben. Abbildung 6.2 stellt noch einmal kompakt die integrierte Gesamtintensität und die energetische Position des PL-Maximums für verschiedene Anregungsdichten zusammen. Aus beiden Diagrammen läßt sich eindeutig der Schluß ziehen, daß das Tempern zu stärkeren Modifikationen in den mit TMGa gewachsenen Proben führt.

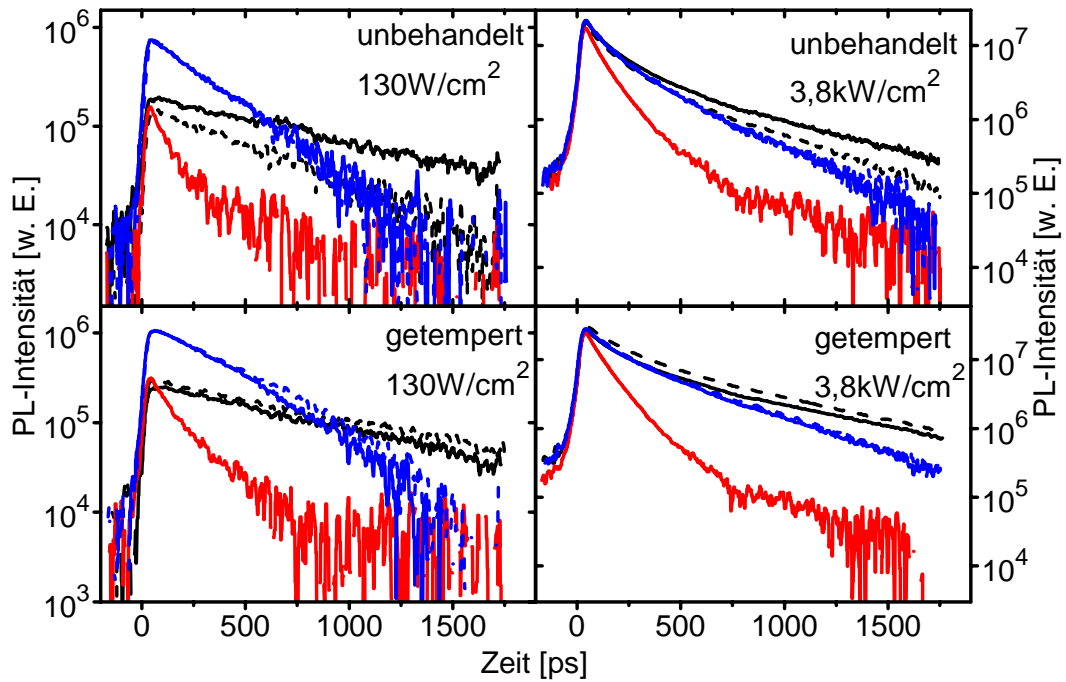


Abbildung 6.3: Spektral integrierte PL-Transienten der unbehandelten bzw. getemperten Proben in Abhängigkeit von der Dotierung bei  $p_{exc} = 130 \text{ W/cm}^2$  und  $3,8 \text{ kW/cm}^2$  (undotiert=schwarz, n-dot.=rot, p-dot.=blau, verwendete Galliumquelle: TEGa=durchgezogene, TMGa=gestrichelte Linie).

Die dichteabhängigen, spektral integrierten Transienten werden in Abbildung 6.3 verglichen. Auch hier zeigen die p-dotierten Proben die höchste Anfangsintensität bei geringen Dichten. Grund dafür ist die strahlende Rekombination (engl. radiative recombination, RR), die im Niederdichteregime ( $n < p_0$ ,  $p_0$ =Dotierkonzentration) nicht mit  $n \cdot p = n^2$  sondern mit  $n \cdot p_0$  variiert. Gleichzeitig ist ihre PL-Abfallzeit schneller als die der undotierten Proben. Die Ursache beruht neben der effektiveren RR v.a. auf der größeren Defektdichte für dotierte Halbleiter. Die n-dotierte Probe weist wiederum die schlechteste PL auf, d.h. die geringste Anfangsintensität und die schnellste Abfallzeit. Beides deutet daraufhin, daß die Defektdichte in dieser dotierten Schicht um vieles größer ist als bei den un- bzw. p-dotierten Proben. Folglich sollte die Diffusionslänge der Minoritätsla-

dungsträger im p-Material wesentlich größer sein als im Fall der n-Dotierung. Weiterhin zeigt Abbildung 6.3, daß bei sehr hohen Anregungsdichten die Anfangsintensität aller Proben nahezu identisch ist und daß die Transienten der un- bzw. p-dotierten Proben sich mehr und mehr gleichen. Im mittleren Dichteregime gilt:  $n > n_0$  bzw.  $n > p_0$ . Daher zeigt die RR für alle Dotierungen eine quadratische Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. Während die Transiente der p-dotierten Probe erst zu langen Zeiten vom undotierten Fall abweicht, zeigt die n-Schicht eine deutlich schnellere Abfallzeit. Dies bestätigt die Aussage, daß die p-Schicht zwar eine höhere Defektdichte als die undotierte Probe besitzt, daß diese aber gleichzeitig wesentlich geringer als bei der n-Schicht ist. Für die getemperten Proben ergibt sich die gleiche Abhängigkeit, wobei die mit TMGa gewachsenen Proben wiederum ein verbessertes Temperverhalten präsentieren.

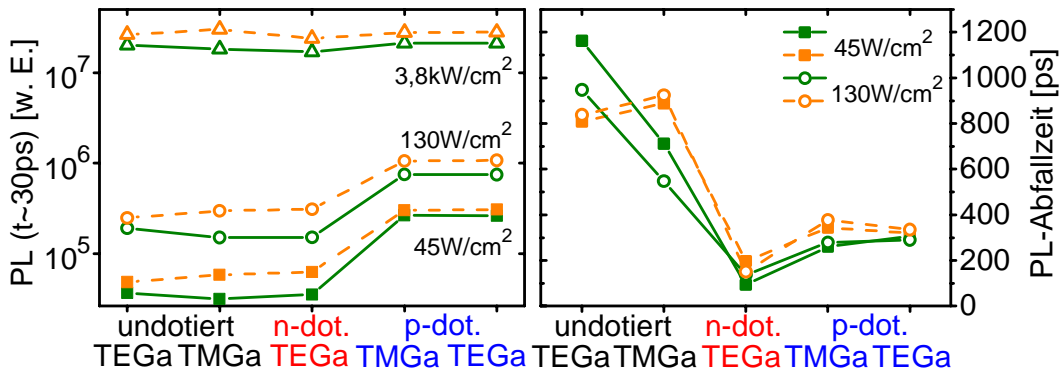


Abbildung 6.4: Anfangsintensität  $I_{Anf}(t = 30\text{ps})$  (links) und PL-Abfallzeit (rechts) für die Dotierungsserie bei  $T = 290\text{K}$  und  $\rho_{exc} = 45\text{W/cm}^2$  (■),  $130\text{W/cm}^2$  (○) und  $3,8\text{kW/cm}^2$  (△) (unbehandelt=durchgezogene, getempert=gestrichelte Linien).

Abbildung 6.4 faßt die aus Abbildung 6.3 gewonnenen Anfangsintensitäten und PL-Abfallzeiten für die gesamte Probenserie zusammen. Gerade für die Auftragung der Lebensdauern wird deutlich, wie das Tempern im Fall von TMGa-Proben zu einer verstärkten, strukturellen Verbesserung führt. Da die unbehandelten TMGa-Proben gegenüber den mit TEGa gewachsenen Schichten geringere Anfangsintensitäten und Lebensdauern aufweisen, werden offenbar bei der Verwendung von Trimethylgallium im MOVPE-Wachstumsprozeß mehr nichtstrahlende Rekombinationszentren in den Kristall eingebaut. Dies ist konsistent zu den deutlich verbesserten Eigenschaften der getemperten Proben.

Zusammenfassend läßt sich für die weitere Optimierung der auf (GaIn)(NAs) basierenden Solarzellen folgender Schluß aus den hier gezeigten Ergebnissen ziehen: Bei MOVPE-gewachsenem Material ist der abschließende Temperprozeß obligatorisch für eine strukturell verbesserte Kristallqualität. Als Galliumquelle sollte bevorzugt Trimethylgallium

verwendet werden, da deren zugehörige Dotierschichten nach dem Tempern die besten optischen Eigenschaften aufweisen. Für eine erhöhte, interne Quantenausbeute der Solarzellen ist bei der Konzeptionierung auf einen „p-on-n“-Aufbau zu achten, d.h. die p-dotierte Schicht muß aufgrund ihrer höheren Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge über der n-dotierten Schicht liegen. Gerade die letzte Schlußfolgerung ist im Hinblick auf in der Literatur gefundenen Untersuchungsergebnisse überraschend. In [Kur02] wird z.B. gezeigt, daß die Performance von prozessierten p-on-n-Solarzellen wesentlich schlechter als die entsprechende n-on-p-Version ist. Da die Wachstumsbedingungen - selbst bei ähnlichen Wachstumsanlagen - von Fall zu Fall stark variieren können, erhebt sich unweigerlich die Frage nach der Vergleichbarkeit der experimentellen Daten. Nichtsdestotrotz sollten anhand von auf den Testschichten basierenden Solarzellen beide Stapelweisen direkt miteinander verglichen werden, um die obige Aussage einer zu bevorzugenden p-on-n-Struktur zu bestätigen. Dies ist als zukünftiges Projekt geplant.

## 6.3 Laserinduziertes „Ausheilen“

Im vorigen Abschnitt wurde bereits kurz erwähnt, daß die (GaIn)(NAs)-Testschichten für die TRPL-Untersuchungen speziell vorbehandelt wurden. Dabei wurde eine 30-minütige, intensive Laserbestrahlung durchgeführt, um bei allen Proben gleiche Voraussetzungen für den Vergleich der Ergebnisse zu schaffen. Die Vorbehandlung machte es überhaupt erst möglich, im Fall der unbehandelten Proben ein PL-Signal zu detektieren. Inwiefern die Dauer der optischen Anregung mit den optischen Emissionseigenschaften korreliert, ist Gegenstand dieses Abschnitts.

In Abbildung 6.5 sind die Anfangsintensität und die PL-Abfallzeit in Abhängigkeit von der Anregungsdauer für eine unbehandelte und eine getemperte (GaIn)(NAs)-Testschicht dargestellt ( $T = 290\text{ K}$ ,  $p_{exc} = 5\text{ kW/cm}^2$ ). Bei der unbehandelten Probe steigen die Werte für  $I_{Anf}$  und  $\tau$  simultan an und erreichen nach etwa 20 - 30 Minuten ein konstantes Plateau. Grund für dieses Phänomen ist das laserinduzierte Ausheilen von Gitterdefekten. Während beim üblichen Tempern neben einer allgemeinen Verbesserung der strukturellen Kristallqualität auch eine mikroskopische Konfigurationsänderung der Stickstoffumgebungen ausgelöst wird (vgl. Abschnitt 2.2), sind die hier vorliegenden Temperaturen dafür viel zu gering ( $T \ll 700^\circ\text{C}$ ). Tatsächlich wurde in den zugehörigen, zeitintegrierten Spektren mit zunehmender Anregungsdauer keine drastische Blauverschiebung sondern eine leichte Rotverschiebung des PL-Maximums gefunden. Dies kann nur unzureichend mit der allmählichen Aufwärmung der Probe erklärt werden. Wahrscheinlicher ist, daß aus der sukzessiven, laserinduzierten Verminderung der Defektdichte eine größere Ladungs-

trägerdichte in den Bändern resultiert. Diese führt über die Coulomb-Wechselwirkung zu einer Bandrenormierung, d.h. einer Verkleinerung der Bandlücke.

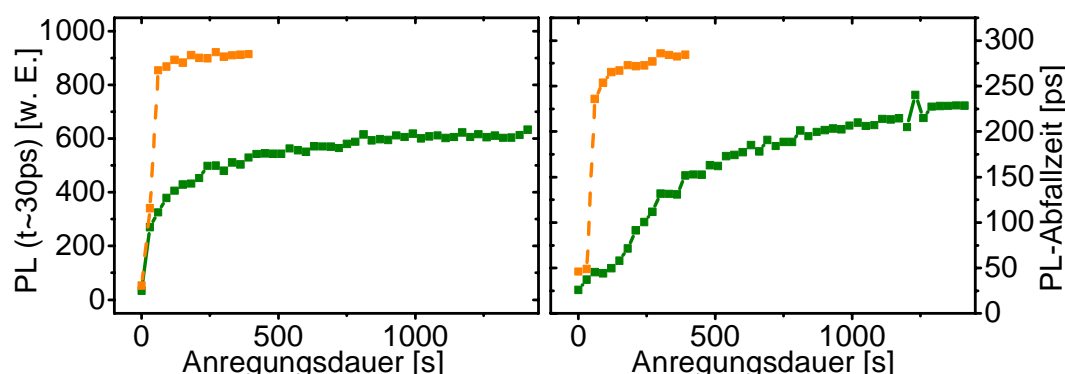


Abbildung 6.5: PL-Anfangsintensität (links) und Abfallzeit (rechts) in Abhängigkeit von der Anregungsdauer ( $T = 290\text{ K}$ ,  $\rho_{exc} = 5\text{ kW/cm}^2$ , unbehandelt=durchgezogene, getempert=gestrichelte Linien).

Im Vergleich zur unbehandelten Probe zeigt die getemperte Schicht einen wesentlich schnelleren Effekt in der Anfangsintensität bzw. der Abfallzeit, wobei das jeweilige Plateau bereits nach  $t_{exc} < 5\text{ Minuten}$  erreicht ist und deutlich über dem Wert der unbehandelten Probe liegt. Dies ist insofern verständlich, da der eigentliche Tempersschritt weitreichendere Kristallmodifikationen (z.B. Abbau der intrinsischen Verspannung durch Stickstoffumordnung) nach sich zieht. Überraschend ist jedoch, daß die Kurven für die getemperte Probe auch bei relativ niedrigen Werten starten bzw. überhaupt ein deutliches Anklingverhalten zeigen. Dies legt die Vermutung nahe, daß beim eigentlichen Tempern nicht alle nichtstrahlenden Rekombinationspfade angesprochen werden können und daß einige dieser unbehelligten Defekte sensitiv auf das laserinduzierte Ausheilen reagieren. Da die Ladungsträgerdichten beim hier vorgestellten Ausheilprozeß extrem hoch sind, sollte es prinzipiell möglich sein, durch Injektion von Ladungsträgern in die Epischichten ein Umladen von noch vorhandenen Störstellen zu bewirken. Das laserinduzierte Ausheilen stellt einen effektiven Prozeß zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von Solarzellen dar. Deshalb sollte für die Zukunft untersucht werden, ob die Solarzellen über dieses Verfahren, z.B. durch großflächige Bestrahlung mit intensivem Licht, standardmäßig optimiert werden können.

Während die hier geführte Diskussion das Ziel einer optimierten (GaIn)(NAs)-Solarzelle vor Augen hatte, soll im nun folgenden Kapitel ein für die Laseranwendung eminent wichtiger Strukturparameter näher untersucht werden: die Banddiskontinuität im Leitungs- bzw. Valenzband einer stickstoffhaltigen Halbleiterheterostruktur.



## 7 Typ-I- und Typ-II-Banddiskontinuität in (GaIn)As/Ga(NAs)

Während in den vorangegangenen Kapiteln das Materialsystem (GaIn)(NAs)/GaAs im Vordergrund stand, ist in diesem Abschnitt (GaIn)As/Ga(NAs) Gegenstand der Untersuchungen. Nach einer kurzen Einführung in das Thema der räumlich direkten (Typ-I-) und indirekten (Typ-II-) Heterostrukturen zeigt Abschnitt 7.2 die zeitaufgelösten Photolumineszenzdaten, in denen sich deutlich ein Übergang von einer Typ-I- zu einer Typ-II-Heterostruktur für dieses Materialsystem manifestiert. In Teil 7.3 wird darüber hinaus eine mikroskopische Vielteilchentheorie vorgestellt, die auf den Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen und den Halbleiter-Lumineszenzgleichungen basiert. Durch den Vergleich der aus TRPL- und PR-Messungen erhaltenen Daten mit den Ergebnissen aus den von C. Schlichenmaier durchgeführten, theoretischen Rechnungen lassen sich detaillierte Informationen über die Banddiskontinuitäten und ihre Temperatur- und Ladungsträgerdichteabhängigkeit gewinnen. Abschließend beleuchtet Abschnitt 7.5 noch einmal die Legierungsunordnung und die damit verbundene Lokalisierung, die durch den Stickstoffeinbau in die Barrieren hervorgerufen werden.

### 7.1 Motivation

Halbleiter, die aus verschiedenen Materialien schichtweise aufgebaut sind, besitzen in Wachstumsrichtung an den jeweiligen Grenzflächen Banddiskontinuitäten für Leitungs- und Valenzbänder. Die Banddiskontinuität, d.h. die energetische Differenz der Bandkanten zweier aneinandergrenzender Schichten, führt dazu, daß sich in einer Heterostruktur ein Potentialtopf ausbildet, der durch Potentialbarrieren an den Rändern gekennzeichnet ist. Besetzen angeregte Ladungsträger die energetisch jeweils tiefsten Zustände in diesem lokalen Potentialtopf, so erfahren ihre Wellenfunktionen im Potentialtopf eine räumliche Eingrenzung (engl. *confinement*). Die Bandooffsets und die damit verbundenen

Confinement-Energien sind sehr nützlich für die Konzeptionierung optischer Bauelemente. Da die Wahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang direkt vom Überlapp der Elektronen- und Loch-Wellenfunktion abhängt, läßt sich z.B. eine hohe Quanteneffizienz allein durch das Design der Bauelementstruktur und durch die Wahl der Materialien für Quantenfilm bzw. Barriere erreichen. Wie in Kapitel 3.1 bereits erläutert, können optisch direkte und indirekte Übergängen nicht nur im  $\mathbf{k}$ -Raum sondern auch im Ortsraum auftreten. Eine Heterostruktur wird räumlich direkt bzw. Typ-I genannt, wenn eine Halbleiterschicht mit kleinerer Bandlücke so zwischen zwei Schichten (Barrieren) angeordnet ist, daß sich der Zustand minimaler Energie für Elektronen und Löcher in der mittleren Schicht befindet und beide Ladungsträger in derselben Schicht eingeschränkt werden. Im Gegensatz dazu sind die Zustände minimaler Energie im Fall einer Typ-II-Struktur auf verschiedene Schichten verteilt, woraus eine räumliche Trennung von Elektron und Loch folgt (vgl. auch schematische Bandstruktur in Abbildung 7.1 links oben).

Offensichtlich ist die Kenntnis der jeweiligen Bandstruktur für die Entwicklung neuer Materialsysteme von elementarer Bedeutung [Had00]. Andererseits sind die Banddiskontinuitäten einer speziellen Probenstruktur experimentell nur schwer zugänglich, da sich nicht die Bandkanten sondern die auf den Potentialbarrieren basierenden, diskreten Zustandsenergien in den experimentellen Untersuchungen (ER, PR, Absorption) widerspiegeln. Obwohl die stickstoffinduzierten Bandstrukturveränderungen in den III-V-Nitriden besonders drastisch sind, wurden bisher nur wenige Versuche unternommen, Bandoffsets und ihre Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt zu bestimmen [Kit99, Pan01, Gal05]. Daher soll in dieser Arbeit anhand des Materialsystems (GaIn)As/Ga(NAs) gezielt untersucht werden, inwiefern die Stickstoffkonzentration  $x$  in den Ga(NAs)-Barrieren zu einem Übergang der Banddiskontinuitäten von Typ-I nach Typ-II (kurz: Typ-I/II-Übergang) führt. Hierbei ist die zeitaufgelöste Photolumineszenz ein geeignetes Hilfsmittel, da die PL-Abfallzeiten für Typ-II-Strukturen um Größenordnungen länger sind als bei Halbleitern vom Typ-I und somit ein etwaiger Übergang direkt experimentell verifiziert werden kann.

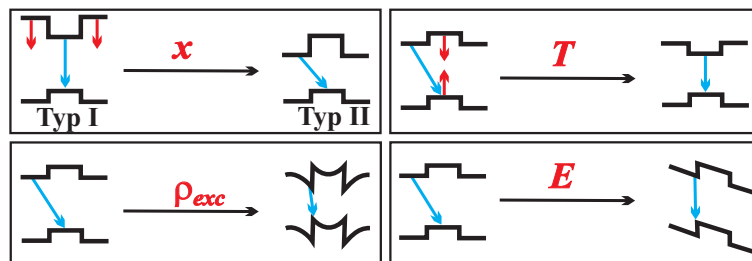


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung möglicher Typ-I/II-Übergänge, die durch die Stickstoffkonzentration, die Temperatur, die Ladungsträgerdichte oder das elektrische Feld induziert werden (genaue Beschreibung siehe Text).

In Abbildung 7.1 sind zum Vergleich einige Möglichkeiten schematisch dargestellt, wie ein solcher Übergang durch Variation der Probenparameter induziert wird. (GaIn)As/GaAs besitzt eine Typ-I-Struktur. Durch sukzessiven Einbau von Stickstoff in die GaAs-Barrieren wird deren Leitungsbandkante stark zu niedrigeren Energien verschoben, während der N-Einfluß auf die Valenzbandkante vernachlässigbar ist. Für einen kritischen N-Gehalt  $x$  sollte das Materialsystem (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> somit in einen Typ-II übergehen, wobei die Elektronen sich in den Barrieren und die Löcher sich weiterhin im (GaIn)As-Quantenfilm aufhalten ([Ego03], vgl. Abbildung 7.1 oben links). Erhöht sich die Temperatur des Halbleiterkristalls, kommt es zu einer Verringerung der Bandlücke aufgrund der Gitteraufweitung [Var67]. Da die thermisch induzierte Verkleinerung der Bandlücke für (GaIn)As deutlicher ausfällt als für Ga(NAs) [Pot04], ist es bis zu einem gewissen Grade möglich, den vom N-Einbau herrührenden Typumschlag bei steigenden Temperaturen wieder umzukehren (vgl. Fig. 7.1 oben rechts). Wird in einer Typ-II-Struktur eine große Zahl von Ladungsträgern angeregt, so bewirkt die hohe Ladungsträgerdichte aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ein elektrostatisches Potential und damit eine effektive Veränderung der Potentialbarriere, wie in Abbildung 7.1 unten links gezeigt ist. Die gegenseitige Anziehung von Elektronen und Löchern führt zu einer höheren Konzentration der Ladungsträger an den Grenzflächen und somit zu einem größeren Wellenfunktionsüberlapp. Dies entspricht effektiv einem Typ-I. Als letzter Probenparameter sei das elektrische Feld genannt. Mit Hilfe eines äußeren  $\mathbf{E}$ -Feldes kommt es zu einer Verkipfung der Bandstruktur, so daß Elektronen und Löcher auf die gleiche Grenzfläche konzentriert werden (vgl. Abbildung 7.1 unten rechts) und wiederum die Heterostruktur von Typ-II zurück in Typ-I verwandelt wird.

In den folgenden experimentellen Untersuchungen an (GaIn)As/Ga(NAs)-Proben werden speziell die Parameter N-Gehalt  $x$ , Temperatur  $T$  sowie Ladungsträgerdichte  $\rho_{exc}$  variiert. Für den Übergang der Banddiskontinuitäten mittels angelegtem, elektrischen Feld sei auf [Grü04a] verwiesen.

## 7.2 Experimentelle Ergebnisse

Um den Einfluß der Stickstoffkonzentration auf die Bandoffsets zu bestimmen, wird die zeitaufgelöste PL einer Ga<sub>0,77</sub>In<sub>0,23</sub>As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>-Probenserie gemessen. Der N-Gehalt in den Barrieren liegt bei  $x = 0,48\%$ ,  $0,72\%$ ,  $1,25\%$  bzw.  $2,2\%$ . Die Proben wurden mittels MOVPE bei  $T = 525^\circ\text{C}$  auf (100)-orientiertem GaAs-Substrat gewachsen und keinem zusätzlichen Tempersschritt unterzogen. Sie bestehen aus jeweils drei 10 nm dicken Ga<sub>0,77</sub>In<sub>0,23</sub>As-Quantenfilmen, die von ca. 40 nm dicken GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>-Barrieren umgeben

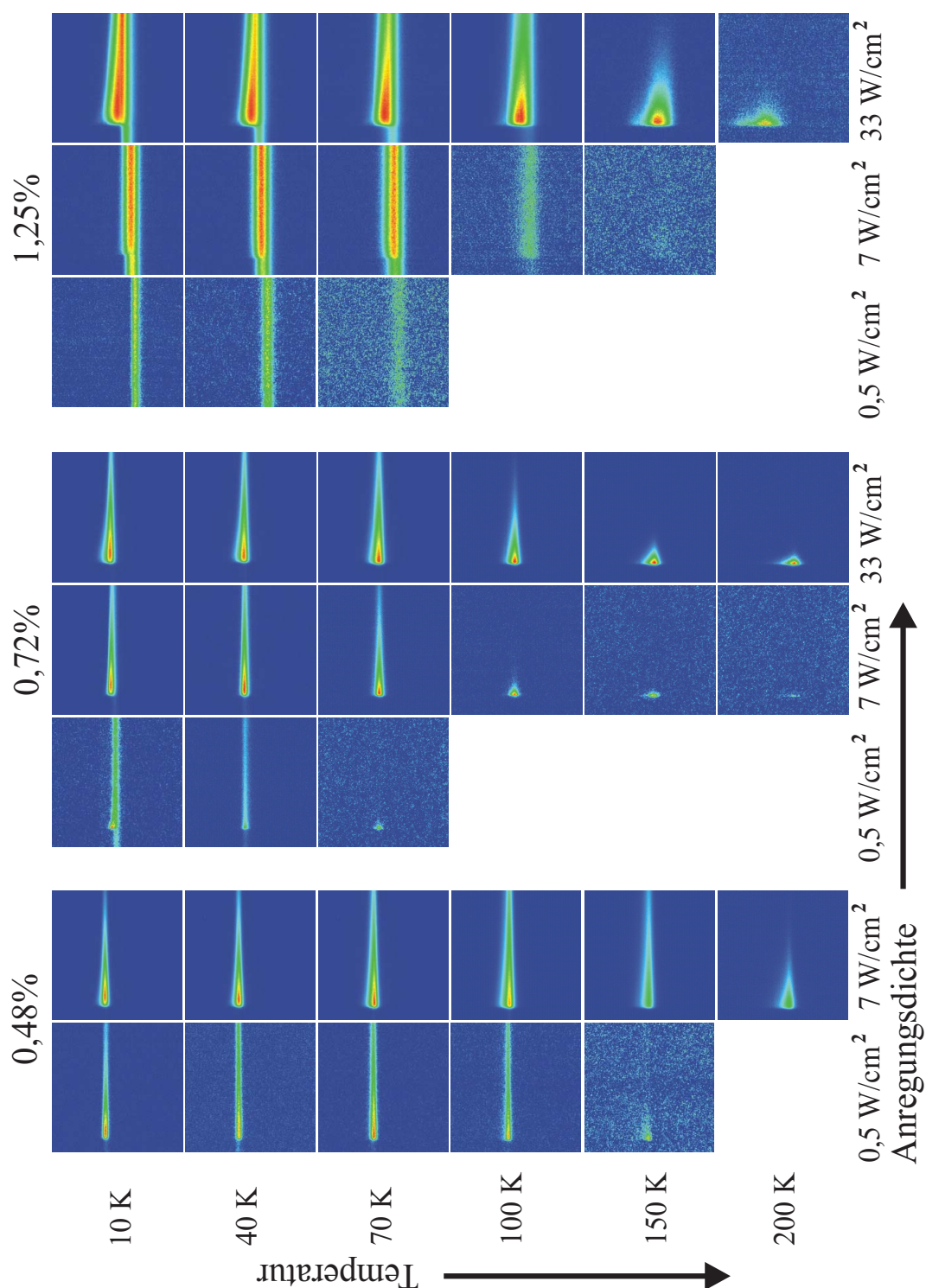


Abbildung 7.2: Überblick über die TRPL-Messungen an (GaIn)As/Ga(NAs). Spalten entsprechen Proben mit jeweils  $x = 0,48\%$ ,  $0,72\%$  bzw.  $1,25\%$ .

sind. Die Indium- und Stickstoffkonzentrationen wurden anhand von Röntgenbeugungsexperimenten und dynamischen Simulationsrechnungen bestimmt, wobei die absolute, experimentelle Ungenauigkeit  $\Delta x = \pm 1,5\%$  ( $\pm 0,5\%$ ) für In (N) beträgt. Zur optischen Anregung wird der Ti:Saphir-Laser verwendet (vgl. Abbildung 3.1). Mit der Anregungswellenlänge von  $\lambda_{exc} = 810\text{ nm}$  werden sowohl die (GaIn)As-Schichten als auch die Ga(NAs)-Barrieren angeregt. Die zeitgemittelte Laserleistung wird zwischen 0,75 mW und 107 mW variiert, was einer Anregungsdichte von  $0,5\text{ W/cm}^2$  bzw.  $74\text{ W/cm}^2$  entspricht. Im Kryostaten wurden Temperaturen von 10 K bis 300 K eingestellt.

Abbildung 7.2 liefert eine Übersicht über die Ergebnisse der temperatur- und ladungsträgerdichteabhängigen Messungen an den Proben mit  $x = 0,48\%$ ,  $0,72\%$  und  $1,25\%$ . Die Strekkamerabilder für die  $x = 2,2\%$ -Probe sind hier aus Platzgründen nicht dargestellt, zeigen aber die gleichen Abhängigkeiten wie die Probe mit  $1,25\%$  Stickstoff. In den einzelnen Spalten (Zeilen) sind die Daten für die gleiche Ladungsträgerdichte (Temperatur) gruppiert. Die Rekombinationszeiten werden gerade bei tiefen Temperaturen mit zunehmendem N-Gehalt sehr langsam, was bereits auf einen möglichen Typ-I/II-Übergang hindeutet. Alle Proben zeigen für hohe Temperaturen einen sehr schnellen Abfall der PL. Grund dafür ist die effektivere, nichtstrahlende Rekombination in diesem Bereich. Bei Temperaturen  $T > 70\text{ K}$  wird die PL-Lebensdauer mit zunehmender Ladungsträgerdichte wieder langsamer. Ursache ist die zunehmende Sättigung der nichtstrahlenden Rekombinationszentren. Bei tiefen Temperaturen ist dagegen die strahlende Rekombination effektiver, weshalb in diesem Bereich ein beschleunigter PL-Abfall für höhere Anregungsdichten registriert wird.

Um die Proben im Detail vergleichen zu können, sind in Abbildung 7.3 die zeitintegrierten Spektren (linke Seite) sowie die spektral integrierten Transienten<sup>1</sup> (rechte Seite) für alle Proben bei  $T = 10\text{ K}$  und verschiedenen Anregungsdichten dargestellt. Es ist klar zu erkennen, daß ein zunehmender N-Gehalt in den Ga(NAs)-Barrieren zu einer drastischen Rotverschiebung und einer leichten Verbreiterung der PL führt. Beides basiert auf einer sukzessive verringerten Barrierenhöhe im Leitungsband und dem damit verbundenen, verschlechterten Elektronen-Confinement bzw. auf einer durch den N-Einbau hervorgerufenen Verbreiterung der Verteilung lokalisierter Zustände im Bandausläufer. Wird die Ladungsträgerdichte erhöht, werden die PL-Signaturen zunehmend auf der Hochenergieseite breiter, während gleichzeitig das PL-Maximum zu höheren Energien, d.h. blau verschiebt. Dieses Verhalten kann durch das Auffüllen der unordnungsinduzierten, lokalisierten Zustände bei steigender Anregungsdichte und durch das zunehmende Auffüllen der Bänder bei den höchsten Ladungsträgerdichten erklärt werden. Die Blauverschiebung

<sup>1</sup>Für die spektrale Integration werden die einzelnen Zeilen des Strekkamerabildes aufaddiert (siehe Abbildung 3.3)

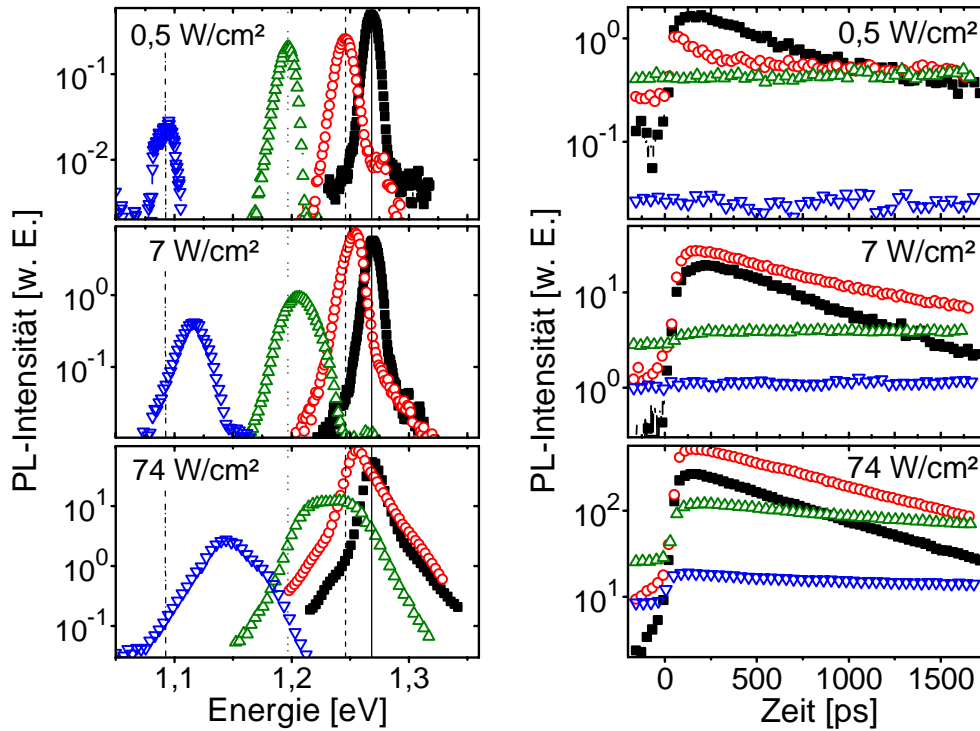


Abbildung 7.3: Ladungsträgerdichteabhängigkeit bei  $T = 10$  K für  $(\text{GaIn})\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  mit  $x = 0,48$  % (■),  $0,72$  % (○),  $1,25$  % (△) und  $2,2$  % (▽)  
Links - Zeitintegrierte Spektren (vertikale Linien zur Orientierung)  
Rechts - Spektral integrierte Transienten.

und die Verbreiterung der PL-Linienbreiten wird um so deutlicher, je höher die Stickstoffkonzentration der Proben ist. Ursache ist die mit steigendem N-Gehalt verbreiterte Dichte lokalisierter Zustände. Für die räumlich indirekten Übergänge werden die Rekombinationszeiten lang im Vergleich zu den Zeitabständen zwischen zwei Laserpulsen ( $12,5$  ns), so daß die durch einen Puls optisch angeregte Ladungsträgerbesetzung nicht mehr vollständig bis zum nächsten Laserpuls abgebaut werden kann. Es entsteht eine überhöhte Ladungsträgerdichte, die als „Pile-up“ bezeichnet wird. Die durch den Pile-up bewirkte höhere Ladungsträgerdichte für die Typ-II-Strukturen führt ebenfalls zu einer deutlichen Blauverschiebung der PL bzw. Verbreiterung der PL-Linienbreite. Der Pile-up wird in der theoretischen Behandlung (Abschnitt 7.3) noch im Detail untersucht.

Der Vergleich der ladungsträgerdichteabhängigen, spektral integrierten Transienten (rechte Seite von Abbildung 7.3) zeigt, daß unabhängig von der Anregungsdichte die Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen für Proben mit höherer N-Konzentration langsamer abfällt. Die Proben mit  $1,25$  % und  $2,2$  % Stickstoff in den Barrieren weisen unabhängig von  $\rho_{exc}$  einen deutlichen Rückläufer auf und zeigen im beobachtbaren Zeitfenster eine nahezu konstante PL-Intensität. Dies ist ein klarer Hinweis, daß bei  $T = 10$  K eine Typ-II-Struktur vorliegt. Dagegen ist für die Proben mit  $x = 0,48$  % bzw.  $0,75$  % ein

deutlich schnellerer PL-Abfall erkennbar, so daß bei diesen Stickstoffkonzentrationen von einer Typ-I-Heterostruktur ausgegangen werden kann. Für einen Typ-I/II-Übergang wird erwartet, daß die PL-Intensität für die Typ-II-Heterostrukturen drastisch kleiner ist als für Typ-I-Proben, da die strahlende Rekombination in Typ-II-Proben aufgrund des geringen Wellenfunktionsüberlapps der räumlich getrennten Elektronen und Löcher eine wesentlich geringere Effizienz hat. Im Experiment wird dies jedoch nicht beobachtet. Die Änderung der Intensität vom Typ-I- zum Typ-II-Fall beträgt nur etwas mehr als eine Größenordnung. Darüberhinaus ist das Verhalten der 0,72 %-igen Probe im Niederdichteregime bemerkenswert. Hier scheint der Einfluß der Lokalisierung trotz der Typ-I-Konfiguration eine deutliche Verlangsamung der Rekombination zu verursachen. Dies wird in Abschnitt 7.5 noch einmal ausführlich untersucht.

Aus den Transienten lassen sich, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, exponentielle Abfallzeiten  $\tau_{PL}$  ermitteln. Diese sind für die gesamte Probenserie in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte in Abbildung 7.4 dargestellt. Ein Anstieg in der Anregungsdichte im tiefen Temperaturbereich führt bei allen Proben zu einer schnelleren Rekombinations- bzw. PL-Lebensdauer, was bei strahlender Band-Band-Rekombination und im Zuge des Auffüllens der lokalisierten Zustände erwartet wird.

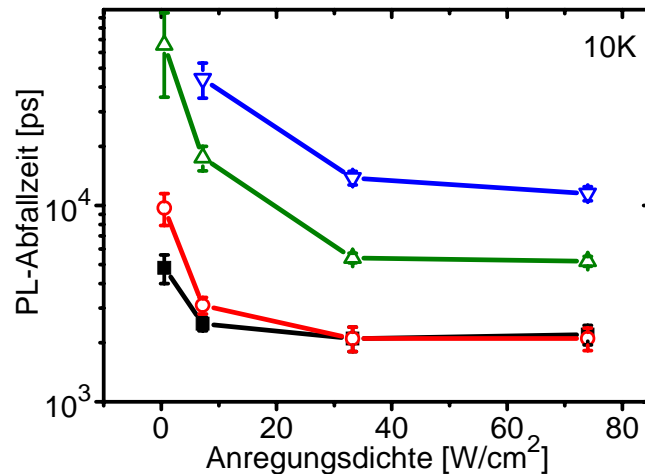


Abbildung 7.4: Anregungsdichteabhängige Abfallzeit  $\tau_{PL}$  für  $(\text{GaIn})\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  mit  $x = 0,48\%$  (■),  $0,72\%$  (○),  $1,25\%$  (△) und  $2,2\%$  (▽) bei  $T = 10\text{ K}$ .

In Abbildung 7.4 wird die aus den Spektren und Transienten abgeleitete Einteilung der Proben nochmals bestätigt. Die Abfallzeiten für  $x = 0,48\%$  und  $0,72\%$  liegen für hohe Ladungsträgerdichten im Bereich von 1 ns. Das ist vergleichbar mit experimentellen Ergebnissen zur nichtresonanten Anregung von  $\text{GaAs}/(\text{AlGa})\text{As}$  Typ-I-Heterostrukturen [Fel87]. Im Gegensatz dazu steigen die Lebensdauern bei den Typ-II-Proben ( $x = 1,25\%$  bzw.  $2,2\%$ ) schnell auf Werte  $\tau_{PL} > 10\text{ ns}$ . Daraus läßt sich schlußfolgern, daß der Typ-



I/II-Übergang mit großer Wahrscheinlichkeit im Bereich  $0,75 \% < x < 1,25 \%$  vollzogen wird (Tabelle 7.1).

| $x$ | 0,48 % | 0,72 % | 1,25 % | 2,2 % |
|-----|--------|--------|--------|-------|
| Typ | I      | I      | II     | II    |

Tabelle 7.1: Typ-bezogene Einteilung der (GaIn)As/Ga(NAs)-Heterostrukturen in Abhängigkeit von  $x$

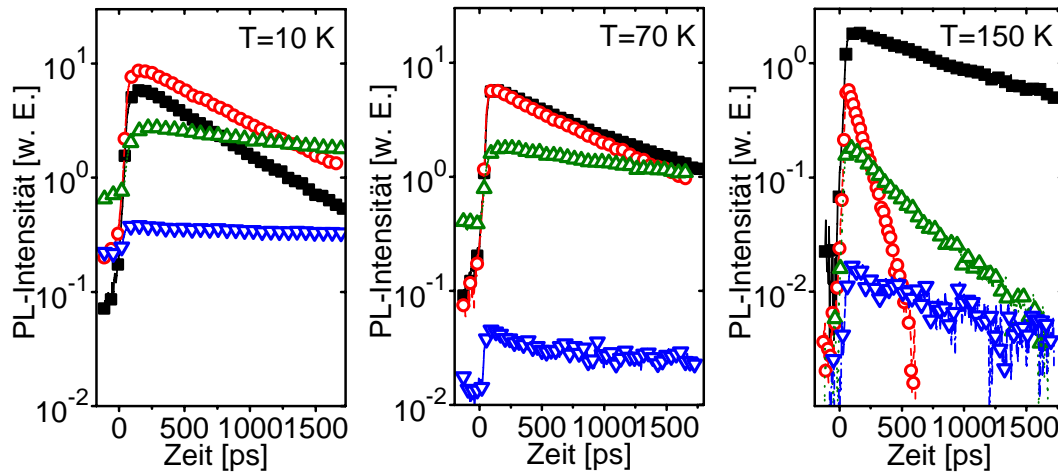


Abbildung 7.5: Transiente PL für (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> mit  $x = 0,48 \%$  (■),  $0,72 \%$  (○),  $1,25 \%$  (△) und  $2,2 \%$  (▽) bei  $T = 10 \text{ K}$ ,  $70 \text{ K}$  sowie  $150 \text{ K}$  ( $\rho_{exc} \sim 33 \text{ W/cm}^2$ ).

Im folgenden soll der Einfluß der Temperatur auf die Ladungsträgerdynamik im (GaIn)As/Ga(NAs)-Materialsystem untersucht werden. Dazu zeigt Abbildung 7.5 die spektral integrierten Transienten für  $T = 10 \text{ K}$ ,  $70 \text{ K}$  und  $150 \text{ K}$  bei einer mittleren Anregungsdichte von  $\rho_{exc} \sim 33 \text{ W/cm}^2$ . Die Abfallzeiten der  $0,48 \%$ -igen Probe werden im Bereich von  $10 \text{ K}$  bis  $150 \text{ K}$  geringfügig größer, was in diesem Fall auf eine qualitativ hochwertige Probe schließen läßt, bei der die nichtstrahlende Rekombination einen sehr kleinen Einfluß auf die PL-Lebensdauer hat<sup>1</sup> (vgl. auch Abschnitt 4.1). Einmal mehr ist die Probe mit einem Stickstoff-Anteil von  $0,72 \%$  hervorzuheben, da ihre PL-Transiente zu höheren Temperaturen hin drastisch schneller wird. Wiederum sei an dieser Stelle für weitere Details auf Abschnitt 7.5 verwiesen.

Auch die beiden Typ-II-Proben zeigen für höhere Temperaturen ( $T > 70 \text{ K}$ ) eine kürzere PL-Lebensdauer. Zu großen Teilen beruht dies auf der durch den N-Einbau hervorgerufenen, höheren Dichte nichtstrahlender Defekte. Gleichzeitig bewirkt die steigende Temperatur, daß die Ladungsträger zunehmend aus den lokalisierten Zuständen thermisch befreit

<sup>1</sup>Die PL-Lebensdauer ist bei steigender Temperatur eine Kombination aus langsamer werdender, strahlender Rekombination und effektiverer, nichtstrahlender Rekombination.



werden. Die PL der Halbleiterheterostruktur mit einem Stickstoffgehalt von  $x = 2,2\%$  fällt für  $T = 150\text{ K}$  etwas langsamer ab als bei der  $0,48\%$ -igen Probe. Aufgrund der deutlichen Typ-II-Banddiskontinuität und der hohen Dichte lokalisierter Zustände existiert für diesen Fall ein sehr gutes Confinement der Elektronen in den Barrieren, so daß selbst im Hochtemperaturbereich eine effektive Lokalisierung der Ladungsträger und damit eine langsame Photolumineszenzdynamik möglich sind, trotz der zunehmenden nichtstrahlenden Rekombination und des abnehmenden Bandooffsets. Für die  $1,25\%$ -ige Probe ist die zeitliche Dynamik der PL schneller als bei der  $0,48\%$ -igen Probe.

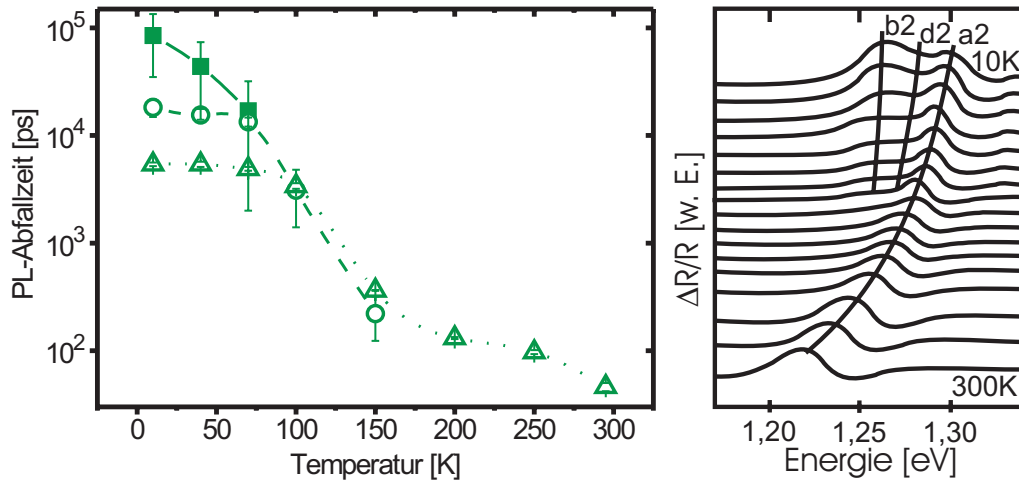


Abbildung 7.6: T-abhängige Messungen an (GaIn)As/Ga(NAs)-Probe mit  $x = 1,25\%$   
 Links - Abfallzeit der PL für  $\rho_{exc} = 0,5$  (■),  $7$  (○) und  $33\text{ W/cm}^2$  (△).  
 Rechts - PR Daten (für markierte Übergänge a2, b2 und d2 vgl. [Grü04a]).

Für eine genauere Untersuchung zeigt Abbildung 7.6 auf der linken Seite die temperatur- und dichteabhängige PL-Abfallzeit der  $x = 1,25\%$ -Struktur. Im mittleren Temperaturbereich  $T = 100\text{ K} - 150\text{ K}$  wird  $\tau(\rho)$  für alle betrachteten Dichten abrupt kleiner. Es bleibt zu klären, inwieweit die stickstoffinduzierte, nichtstrahlende Rekombination oder die temperaturabhängige Verkleinerung der Typ-II-Banddiskontinuität ausschlaggebend ist für die deutliche Abnahme der PL-Lebensdauer bei Temperaturen oberhalb von  $70\text{ K}$ .

Tendenziell spricht das gezeigte Verhalten für einen graduellen Übergang von einer Typ-II-Anordnung in eine Flachbandsituation des Leitungsbandes. Dies würde zu einem besseren Überlapp der Elektronen- und Loch-Wellenfunktion und damit zu einer schnelleren, strahlenden Rekombination führen. Wäre die nichtstrahlende Rekombination der dominierende Faktor, so müßte der Bereich, in dem sich  $\tau$  abrupt verkleinert, sehr viel deutlicher mit der Anregungsdichte verschieben, da  $\rho_{exc}$  das Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Rekombination bestimmt.

Die Schlußfolgerung, daß in der 1,25 %-igen Probe durch die anhaltende Verminderung der Typ-II-Banddiskontinuität mit steigender Temperatur für  $T \sim 150$  K praktisch eine Flachbandsituation im Leitungsband vorliegt, wird durch temperaturabhängige, photomodulierte Reflexionsspektren erhärtet. In Abbildung 7.6 sind diese auf der rechten Seite dargestellt [Grü04a]. Für tiefe Temperaturen sind verschiedene energetische Signaturen erkennbar (a2, b2 bzw. d2), deren Existenz die Ansicht einer bei  $T = 20$  K vorliegenden Typ-II-Struktur untermauert. Mit steigender Temperatur kommt es zu einem Vermischen der ableitungsartigen Signale, wobei im mittleren Temperaturfenster ( $T \sim 150$  K) nur noch ein strukturloses Maximum das PR-Spektrum kennzeichnet. Dieses Signal verschiebt gemäß einer Varshni-artigen Abhängigkeit mit steigender Temperatur zu kleineren Energien. Das hier dargestellte Verhalten unterstützt die These, daß die 1,25 %-ige Probe von einer Typ-II-Banddiskontinuität bei  $T < 100$  K allmählich zu einer Flachbandsituation im Leitungsband übergeht. Um das durch die experimentellen Ergebnisse geprägte Bild des stickstoff-, temperatur- und ladungsträgerdichteinduzierten Typ-I/II-Übergangs im (GaIn)As/Ga(NAs)-Materialsystem weiter zu festigen, wird im nächsten Abschnitt eine mikroskopische Vielteilchentheorie beschrieben, deren berechnete Spektren und Transienten im Anschluß (Abschnitt 7.4) mit den hier präsentierten Daten verglichen werden sollen.

### 7.3 Mikroskopische Vielteilchentheorie

Um die Materie-Licht-Wechselwirkung in Halbleitern korrekt beschreiben zu können, ist eine Theorie notwendig, die Wechselwirkungen bzw. Vielteilcheneffekte zwischen Ladungsträgern, Photonen und Phononen mit in die Berechnung einbezieht. Eine in den letzten Jahren maßgeblich weiterentwickelte, mikroskopische Vielteilchentheorie beschreibt die obigen Wechselwirkungen ohne Zuhilfenahme phänomenologischer Parameter und hat bereits zu vielen erfolgreichen Vergleichen von Theorie und Experiment, insbesondere auf dem Sektor der optischen Verstärkung und der Beschreibung aktueller Laserstrukturen geführt [Cho94, Hau94, Gir97a, Had02]. Die folgenden beiden Unterkapitel stellen in kompakter Form die wichtigsten Eckpunkte des in dieser Arbeit verwendeten, theoretischen Formalismus zusammen.

#### 7.3.1 Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen

Ziel der Untersuchungen der Banddiskontinuitäten im (GaIn)As/Ga(NAs)-Materialsystem ist es, einen konsistenten Parametersatz für die mikroskopische

Beschreibung zu finden, so daß nicht nur die durchgeführten, photomodulierten Reflexionsexperimente sondern auch die zeitaufgelösten Photolumineszenzergebnisse reproduziert werden können. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die verwendete Theorie keinen Spielraum für freie, phänomenologische Parameter wie Dephasierungszeiten läßt, sondern daß die Ergebnisse selbstkonsistent aus der vorgegebenen Bandstruktur berechnet werden. Im ersten Schritt soll die PR im Rahmen der mikroskopischen Vielteilchentheorie bestimmt werden. Im Zuge der PR-Messungen wird die Änderung der Reflexion einer Halbleiterprobe bei zeitlich modulierter, optischer Anregung untersucht. Daher sind die Reflexion während der Modulation ( $R_x$ ) und die Reflexion ohne optische Modulation ( $R_0$ ) die relevanten Größen, mit deren Hilfe sich das PR-Signal bestimmen läßt [Sch05b, Sch05a]:

$$PR(\omega) = \frac{2(R_0(\omega) - R_x(\omega))}{R_0(\omega) + R_x(\omega)} . \quad (7.1)$$

Für den Fall eines senkrechten Lichteinfalls beschreibt die Fresnelformel die Reflexion  $R$  zwischen zwei dielektrischen Medien als:

$$R = 1 - \frac{4n_0n_a}{(n_0 + n_a)^2} , \quad (7.2)$$

wobei  $n_0$  und  $n_a$  den Brechungsindex der passiven bzw. aktiven Halbleiterschicht darstellen. Der Brechungsindex  $n_a$  ist von der optischen Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  abhängig [Hau94]:

$$n_a(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \text{Re}[\chi(\omega)] + \sqrt{\text{Re}[\chi(\omega)]^2 + \text{Im}[\chi(\omega)]^2} \right)} . \quad (7.3)$$

Die optische Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  verknüpft als Tensor 2. Stufe die makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}(\omega)$  mit dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}(\omega)$  der optischen Anregung:

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi(\omega)\mathbf{E}(\omega) . \quad (7.4)$$

In der mikroskopischen Vielteilchentheorie wird die makroskopische Polarisation  $P(\omega)$ <sup>1</sup> als Summe der mikroskopischen Polarisierungen  $P_k^{v,v'}(t)$  zwischen den Bändern mit Index  $v$  bzw.  $v'$  beschrieben:

$$P(t) = \sum_{v,v'} \sum_{\mathbf{k}} d_{v,v'}(\mathbf{k}) P_k^{v,v'}(t) + c.c. . \quad (7.5)$$

Dabei gibt  $d_{\mathbf{k}}^{v,v'}$  als Dipolmatrixelement die Stärke des jeweiligen optischen Übergangs

<sup>1</sup>Zur Vereinfachung sei hier nur der eindimensionale Fall betrachtet.

an. Mittels der Fouriertransformation

$$P(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} P(\omega) e^{-i\omega t} \quad (7.6)$$

und unter Ausnutzung von Gleichung 7.4 können die optische Suszeptibilität und damit auch die PR-Spektren gewonnen werden, sofern die mikroskopischen Polarisationen  $P_{\mathbf{k}}^{v,v'}(t)$  mit Hilfe der Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen bestimmt sind. Um die zeitliche Entwicklung der Polarisationen bestimmen zu können, sind die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{dO}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, O] \quad (7.7)$$

sowohl für die Polarisationen als auch für die Besetzungszahlen der Elektronen ( $n_{e,\mathbf{k}}^v$ ) und Löcher ( $n_{h,\mathbf{k}}^v$ ) zu lösen, wobei der Operator  $O$  für die relevanten Observablen der Polarisation bzw. der Besetzungszahlen steht. Im Gegensatz zur Theorie freier Ladungsträger enthält der Hamilton-Operator auch die Wechselwirkungs- und Korrelationseffekte ( $H_{WW}^C$ ):

$$H = H_{kin} + H_{WW}^{opt} + H_{WW}^C, \quad (7.8)$$

weshalb dieses Problem nicht mehr exakt berechnet werden kann. Bei der schrittweisen, zeitlichen Entwicklung nach den Erwartungswerten der Observablen wird das System in erster Näherung in einen Hartree-Fock-Anteil (HF) und höhere Korrelationsterme (col) aufgespalten. Während der HF-Term Vielteilcheneffekte niedriger Ordnung beschreibt (ladungsträgerdichteabhängige Renormierung der Bandlücke, Verstärkung des Interbanddipolmatrixelements aufgrund der Coulombanziehung von Elektronen und Löchern), beinhalten die höheren Anteile die Korrelationseffekte (Streu- und Abschirmprozesse). Angewendet auf die relevanten Observablen (Polarisation, Ladungsträger-Verteilungsfunktion) führt diese Näherung auf die Halbleiter-Bloch-Gleichungen [Gir97a, Cho99]:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{i,\mathbf{k}}^v = i \left[ \Omega_{\mathbf{k}}^{v,v'}(t) P_{\mathbf{k}}^{*,v,v'} - \Omega_{\mathbf{k}}^{*,v,v'}(t) P_{\mathbf{k}}^{v,v'} \right] + \frac{\partial}{\partial t} n_{i,\mathbf{k}}^v \Big|_{col} \quad (i = e, h) \quad (7.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}}^{v,v'} = -i\omega_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}^{v,v'} - i\Omega_{\mathbf{k}}^{v,v'}(t) \left( n_{e,\mathbf{k}}^v + n_{h,\mathbf{k}}^{v'} - 1 \right) + \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}}^{v,v'} \Big|_{col}. \quad (7.10)$$

Hierbei wird  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}^{v,v'}$  als renormierte Übergangsenergie durch das effektive Coulomb-Potential  $V_{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|}$  bestimmt:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}}^{v,v'} = \hbar\omega_{0,\mathbf{k}}^{v,v'} - \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} \left( n_{e,\mathbf{k}'}^v + n_{h,\mathbf{k}'}^{v'} \right), \quad (7.11)$$

wohingegen  $\Omega_{\mathbf{k}}^{v,v'}(t)$  die erhöhte Rabi-Frequenz der elektrischen Dipol-

Wechselwirkungsenergie beschreibt:

$$\Omega_{\mathbf{k}}^{v,v'}(t) = \frac{1}{\hbar} d_{\mathbf{k}}^{v,v'} E(t) + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} P_{\mathbf{k}}^{v,v'} . \quad (7.12)$$

Die Korrelationsterme in den Gleichungen 7.9 und 7.10 werden häufig in erster Näherung über die Einführung phänomenologischer Relaxations- ( $T_1$ ) und Dephasierungszeiten ( $T_2$ ) berücksichtigt. Während dies den rechnerischen Aufwand deutlich vereinfacht, wird die Theorie in ihrer Aussagekraft gleichermaßen stark eingeschränkt. Daher werden die Terme höherer Ordnung in der vorliegenden Theorie ebenfalls mikroskopisch behandelt.

Der Einfluß einer schwachen optischen Anregung auf die Ladungsträgerverteilung in den Bändern wird als gering angenommen. Damit lassen sich  $(n_{e,\mathbf{k}}^v)$  und  $(n_{h,\mathbf{k}}^v)$  über Quasi-Gleichgewichtsverteilungen beschreiben, die von Streuprozessen unabhängig sind. D.h. in Gleichung 7.9 können die Korrelationsterme vernachlässigt werden. Darüberhinaus ist die Entwicklung der Polarisationen für eine schwache optische Anregung auf lineare Abhängigkeiten beschränkt. In Diagonal- (d) und Nichtdiagonalterme (nd) aufgespalten, läßt sich für die mikroskopischen Polarisationen angeben [Gir97a]:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}}^{v,v'} \right|_{col} = - \left[ \Gamma_{d,\mathbf{k}}^v + \Gamma_{d,\mathbf{k}}^{v'} \right] P_{\mathbf{k}}^{v,v'} + \sum_{\mathbf{k}'} \left[ \Gamma_{nd,\mathbf{k},\mathbf{k}'}^v + \Gamma_{nd,\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{v'} \right] P_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}^{v,v'} . \quad (7.13)$$

Die Raten  $\Gamma_{\mathbf{k}}^v$  beschreiben die Dephasierung der Polarisation im Subband mit Index  $v$  und sind im allgemeinen komplex. Im Gegensatz zu den Diagonalbeiträgen, die eine  $\mathbf{k}$ -abhängige Zerfallsrate der Polarisation beschreiben, beinhalten die Nichtdiagonalterme eine Umverteilung der Polarisation zwischen den unterschiedlichen Wellenvektoren. Während der Realteil von  $\Gamma_{\mathbf{k}}^v$  den Einfluß der Streuprozesse auf die Dephasierung berücksichtigt, beschreibt der Imaginärteil die Abschirmeffekte. Über die Auswertung der Korrelationsterme bis zur 2. Bornschen Näherung lassen sich die Halbleiter-Bloch-Gleichungen (Gleichung 7.9 und 7.10) berechnen, wodurch die makroskopische Polarisation und damit auch die PR-Spektren bestimmbar sind.

Dieses Verfahren greift in erster Linie auf die Bandstruktur bzw. auf die Wellenfunktionen und Energien der ‘freien’ Einteilchenzustände zurück. Da die Bandstrukturparameter für Ga(NAs) nur unzureichend untersucht sind, kommt an dieser Stelle das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Band-Anticrossing-Modell zum Tragen [O’R99, Had00]. Die für die 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen notwendigen Parameter (z.B. Gitterkonstante, Varshni-Parameter für die Temperaturabhängigkeit, etc.) wurden bei Voruntersuchungen an Ga(NAs)/GaAs-Volumenhalbleitern bestimmt (vgl. Anhang in [Sch05a]). Im Zuge der Luttinger-Theorie, die die Kopplungen zwischen den einzelnen Bändern und die damit einhergehenden Band-Verbiegungen berücksichtigt, wurden die GaAs-zugehörigen Parameter benutzt.

Die in der 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie gewonnene Bandstruktur ist nicht nur Grundvoraussetzung für den Formalismus der Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen und damit für die Bestimmung der photomodulierten Reflexionsspektren, sondern sie ist auch eminent wichtig für die Lösung der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

### 7.3.2 Halbleiter-Lumineszenzgleichungen

Für die Berechnung der PL-Spektren bzw. PL-Transienten wird die Materie-Licht-Wechselwirkung auf der Basis der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen behandelt [Gir97b, Kir99]. Unter der Annahme, daß die Relaxation bzw. Thermalisierung der angeregten Ladungsträger in eine Fermi-Dirac-Verteilung weniger Zeit in Anspruch nimmt als die typischen Lebensdauern strahlender Rekombinationsprozesse (vgl. Kapitel 3.1), befindet sich die Photolumineszenz nach der optischen Anregung in einem Quasi-Gleichgewicht. Die zeitliche Abnahme der PL-Intensität  $I_{\text{PL}}(t)$  beruht auf der Tatsache, daß die Dynamik der erzeugten Ladungsträgerdichte  $\rho$  direkt das zeitliche Verhalten von  $I_{\text{PL}}(\rho(t))$  bestimmt und daß  $\rho(t)$  durch die strahlende Rekombination<sup>1</sup> stetig verringert wird:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -I_{\text{PL}}(\rho(t)) \quad . \quad (7.14)$$

Durch Integration von Gleichung 7.14 kann  $\rho(t)$  bestimmt werden. Durch Einsetzen in  $I_{\text{PL}}(\rho)$  folgt das gesuchte Zeitverhalten der spontanen Emission  $I_{\text{PL}}(t)$ . Dabei ist zu beachten, daß die spontane Emission als Funktion der Ladungsträgerdichte direkt von der impuls- und polarisationsaufgelösten Gleichgewichtsphotolumineszenz  $S_{\mathbf{q}}$  abhängt. Diese läßt sich im Formalismus der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen (vgl. Gleichung 7.20, [Kir99]) berechnen und beschreibt für eine feste Dichte  $\rho$  die Rate der Photonen, die in eine von Wellenvektor  $\mathbf{q}$  definierte Richtung emittiert werden. Damit bestimmt sich die dichteabhängige, spontane Emission zu:

$$I_{\text{PL}}(\rho) = \int d^3q S_{\mathbf{q}}(\rho) \quad . \quad (7.15)$$

Um die Dynamik der PL zu bestimmen, muß Gleichung 7.15 für verschiedene Dichten explizit gelöst und anschließend Gleichung 7.14 numerisch integriert werden. Für  $S_{\mathbf{q}}$  gilt im Rahmen der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen:

$$S_{\mathbf{q}} = \frac{d}{dt} \Delta \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{2}{\hbar} L^{\frac{3}{2}} \text{Re} \left[ \sum_{n,j,\mathbf{k}_{\parallel}} E_{\mathbf{q}} \bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \cdot \mathbf{d}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} B P_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \right] \quad , \quad (7.16)$$

<sup>1</sup>Die nichtstrahlende Rekombination ist in diesem Formalismus nicht berücksichtigt worden und muß durch die Wahl geeigneter experimenteller Anregungsparameter möglichst minimiert werden.

wobei  $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  ( $b_{\mathbf{q}}$ ) den Operator für die Erzeugung (Vernichtung) eines durch den Wellenvektor  $\mathbf{q}$  beschriebenen Photons darstellt und  $\Delta\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{\mathbf{q}} \rangle$  den rein korrelierten Anteil [Kir99] des Erwartungswertes der Photonenzahl

$$\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{\mathbf{q}} \rangle = \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle \langle b_{\mathbf{q}} \rangle + \Delta\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{\mathbf{q}} \rangle \quad . \quad (7.17)$$

$L$  entspricht der Quantisierungslänge der Lichtmoden. Es ist sinnvoll, den Wellenvektor  $\mathbf{q}$  in Komponenten senkrecht und parallel zur Schichtstruktur zu zerlegen ( $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\perp} + \mathbf{q}_{\parallel}$ ), da für den Vergleich mit den in Kapitel 7.2 gezeigten TRPL-Messungen ein zu den Schichtebenen senkrechter Einfall des Anregungslichtes angenommen wird. Zudem ist die Impulserhaltung bei Absorption bzw. Emission eines Photons nur innerhalb der Schichtebene zu berücksichtigen.

In Gleichung 7.16 wurde die photonassistierte Polarisation als korrelierter Anteil von

$$\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}v_{j,\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle = \langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle \langle v_{j,\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle + \Delta\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}v_{j,\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle \quad (7.18)$$

in der verkürzten Form 
$$\Delta\langle b_{\mathbf{q}}^{\dagger}v_{j,\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle = BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \quad (7.19)$$

geschrieben. Hierbei vernichtet  $c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}}$  ein Elektron mit Blochvektor  $(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\parallel})$  aus dem  $n$ -ten Subband des Leitungsbandes und  $v_{j,\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger}$  erzeugt ein Valenzelektron im  $j$ -ten Subband mit Blochvektor  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Der Index  $\mathbf{k}_{\parallel}$  beinhaltet dabei auch die Orientierung des Elektronenspins.  $E_{\mathbf{q}} = \sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/2\varepsilon_0}$  ist die Amplitude des elektrischen Feldes im Vakuum und  $\omega_{\mathbf{q}} = c|\mathbf{q}|$  steht für die Frequenz des Lichtes. Der Vektor  $\bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j}$  zeigt in die Polarisationsrichtung des Lichtes, wobei seine Länge gegeben ist durch den Überlapp von der Lichtmode und der durch das Confinement eingeschränkten Wellenfunktion. Dieser Überlapp kann als konstant angenommen werden, da die Längenskala, auf der die Lichtmode räumlich variiert, verglichen mit der Ausdehnung der Wellenfunktion im Potentialtopf stark ausgedehnt ist. Das Dipolmatrixelement  $\mathbf{d}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} = e\langle n,\mathbf{k}_{\parallel}|\hat{\mathbf{r}}|j,\mathbf{k}_{\parallel} \rangle$  wird mittels der wahren Zustände  $|j,\mathbf{k}_{\parallel} \rangle$  des Quantenfilms berechnet. Diese werden durch den Blochvektor  $\mathbf{k}_{\parallel}$  und den Subbandindex  $j$  gekennzeichnet und müssen mittels der in Abschnitt 7.3.1 angesprochenen 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie berechnet werden.

An dieser Stelle werden die Halbleiter-Lumineszenzgleichungen der Form

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} &= \sum_{n_2} \varepsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}}^{n,n_2} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n_2,j} + \sum_{j_2} \varepsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{j,j_2} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j_2} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \\ &\quad - \left(1 - f_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}}^n - f_{\mathbf{k}_{\parallel}}^j\right) \sum_{n_2,j_2,\mathbf{k}_{2\parallel}} V_{\mathbf{k}_{\parallel}-\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n,j_2,j,n_2} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n_2,j_2} \\ &\quad + iE_{\mathbf{q}} \bar{\mathbf{u}}_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \cdot \left( \mathbf{d}_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} f_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}}^n f_{\mathbf{k}_{\parallel}}^j + \Omega_{\text{Ex } \mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \right) + \Omega_{\text{St } \mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}_{2\parallel}} \Lambda_{\mathbf{k}_{2\parallel},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j} BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n,j} \end{aligned} \quad (7.20)$$

gelöst [Kir99], um die photonassistierten Polarisationen  $BP_{\mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j}$  bestimmen zu können. Hierbei wird die Renormalisierung der Übergangsenergien beschrieben durch

$$\epsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,n_2} = \epsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^n \delta_{n,n_2} - \sum_{n_3, \mathbf{k}_{2\parallel}} V_{\mathbf{k}_{\parallel}-\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n,n_3,n_2,n_3} f_{\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n_3} , \quad (7.21)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{j,j_2} = \epsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^j \delta_{j,j_2} - \sum_{j_3, \mathbf{k}_{2\parallel}} V_{\mathbf{k}_{\parallel}-\mathbf{k}_{2\parallel}}^{j_2,j_3,j,j_3} f_{\mathbf{k}_{2\parallel}}^{j_3} . \quad (7.22)$$

Die Einteilchenenergien  $\epsilon_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{n(j)}$  sind neben den echten, für die Bestimmung der Dipolmatrixelemente benötigten Quantenfilmzuständen und den Coulomb-Matrixelementen  $V_{\mathbf{k}_{\parallel}-\mathbf{k}_{2\parallel}}^{n,j_2,j,n_2}$  das Ergebnis der expliziten 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnungen, in denen der Einfluß des Stickstoffstörstellenbandes mittels des BAC-Modells beschrieben ist. Dabei wird die Bandstruktur zusammen mit der Poisson-Gleichung selbstkonsistent gerechnet, um der auf einer Typ-II-Banddiskontinuität basierenden, räumlichen Ladungsträgertrennung und einer durch das induzierte, elektrische Feld veränderten Bandstruktur Rechnung zutragen.

Bei Annahme eines quasi-stationären Gleichgewichts, d.h. die Ladungsträgerthermalisierungszeit ist wesentlich kürzer als die Lebensdauer der strahlenden Rekombination [Thr04], werden die Besetzungszahlen für Elektronen  $f_{\mathbf{k}_{\parallel}}^n = \langle c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}}^\dagger c_{n,\mathbf{k}_{\parallel}} \rangle$  und Löcher  $f_{\mathbf{k}_{\parallel}}^j = 1 - \langle v_{n,-\mathbf{k}_{\parallel}}^\dagger v_{n,-\mathbf{k}_{\parallel}} \rangle$  über Fermi-Dirac-Verteilungen bei Gittertemperatur beschrieben. Der exzitronische Beitrag zum Quellterm der spontanen Emission  $\Omega_{\text{Ex } \mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j}$  wurde für den Fall mehrerer Bänder aus dem Ausdruck für das Zweibandmodell verallgemeinert [Kir99] und stellt die korrekte Linienform der PL sicher. Für die hier untersuchten Quantenfilmstrukturen ist kein Confinement der Lichtmoden zu erwarten, weshalb der Beitrag der stimulierten Emission  $\Omega_{\text{St } \mathbf{q},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j}$  vernachlässigbar ist. Die Elektron-Elektron-Streuung, also der Ausdruck  $\propto \Lambda_{\mathbf{k}_{2\parallel},\mathbf{k}_{\parallel}}^{n,j}$  in Gleichung 7.20, wird wiederum in der zweiten Born-Markov-Näherung behandelt [Gir97a] (vgl. auch Abschnitt 7.3.1).

## 7.4 Vergleich von Experiment und Theorie

Für die theoretische Beschreibung des (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>-Materialsystems und für die mikroskopische Untersuchung der Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten vom Stickstoffgehalt  $x$  wurde in einem ersten Schritt die 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnung ausgeführt. Mit den so erhaltenen Bandstrukturdaten (vgl. [Sch05a] Anhang) und den in Teil 7.3.1 vorgestellten Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen wurden die zu den einzelnen Proben gehörenden, photomodulierten Reflexionsspektren bei  $T = 300$  K ermittelt. Der Vergleich von Experiment und Theorie wurde dazu genutzt, die nominellen Probenparameter in den



Grenzen der statistischen Ungenauigkeit soweit anzupassen, daß eine möglichst perfekte Übereinstimmung der PR-Spektren erreicht wird. Das Ergebnis für den Vergleich von Theorie und Experiment ist in Abbildung 7.7 auf der linken Seite dargestellt, während die für die theoretische Beschreibung verwendeten Stickstoffkonzentrationen in Tabelle 7.2 zusammengefaßt sind.

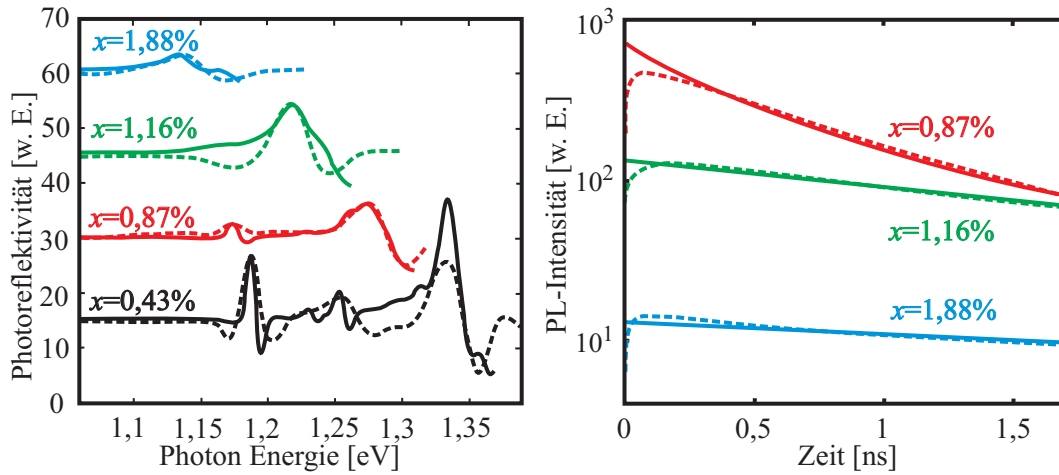


Abbildung 7.7: Vergleich Experiment (gestrichelt) und Theorie (durchgezogen) für (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> mit  $x = 0,43 \%$ ,  $0,87 \%$ ,  $1,16 \%$  und  $1,88 \%$   
 Links - PR-Daten ( $T = 300 \text{ K}$ , [Sch05b])  
 Rechts - spektral integrierte TRPL ( $T = 40 \text{ K}$ ,  $\rho_{exc} \sim 74 \text{ W/cm}^2$ ).

|                         |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $x$ (XRD-Messung)       | 0,48 % | 0,72 % | 1,25 % | 2,2 %  |
| $x$ (Theorie)           | 0,43 % | 0,87 % | 1,16 % | 1,88 % |
| $E_{Ga(NAs),lh}$ [eV]   | 1,427  | 1,353  | 1,310  | 1,220  |
| $E_{Ga(NAs),hh}$ [eV]   | 1,433  | 1,364  | 1,326  | 1,245  |
| $\Delta_{off,cb}$ [meV] | 81     | 21     | -6     | -82    |
| $\Delta_{off,lh}$ [meV] | -6     | -15    | -21    | -35    |
| $\Delta_{off,hh}$ [meV] | 100    | 101    | 104    | 100    |
| Typ                     | I      | I      | II     | II     |

Tabelle 7.2: Theoretische Stickstoffkonzentration (aus 10-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie und Vergleich der PR-Daten bei  $T = 300 \text{ K}$ ) sowie die für  $T = 40 \text{ K}$  berechneten Bandlückenenergien  $E$  und Banddiskontinuitäten  $\Delta_{off}$  für die (GaIn)As/Ga(NAs)-Probenserie

Abgesehen von kleineren Abweichungen, die auf Inhomogenitäten der Proben zurückgeführt werden können, werden alle spektralen Hauptsignaturen in der theoretischen Beschreibung reproduziert. Durch die Zuordnung der einzelnen, in der PR sichtbaren Übergänge und durch die mikroskopisch berechneten Banddiskontinuitäten untermauert die Vielteilchentheorie die auf den experimentellen Ergebnissen basierende Vermutung:

Die nominell 0,48 %-ige bzw. die 0,72 %-ige Probe besitzen über den ganzen Temperaturbereich eine Typ-I-Bandstruktur. Dagegen ist die Probe mit  $x = 2,2\%$  durch eine bei allen Temperaturen deutliche Typ-II-Banddiskontinuität gekennzeichnet.

Für die 1,25 %-ige Probe wurde bei  $T = 40\text{ K}$  ein Leitungsbandoffset von  $\Delta_{off,cb} = -6\text{ meV}$  berechnet (vgl. Tabelle 7.2). Damit entspricht sie für tiefe Temperaturen einer Typ-II-Heterostruktur und geht mit zunehmender Erwärmung in eine LB-Flachbandsituation über, wie dies bereits durch die zeitaufgelösten Messungen und PR-Experimente in Abschnitt 7.2 zu vermuten war. Abbildung 7.8 verdeutlicht noch einmal schematisch die Bandanordnung in den Proben mit einem modellierten N-Gehalt von 0,87 % bzw. 1,16 % bei  $T = 40\text{ K}$  und  $T = 150\text{ K}$ .

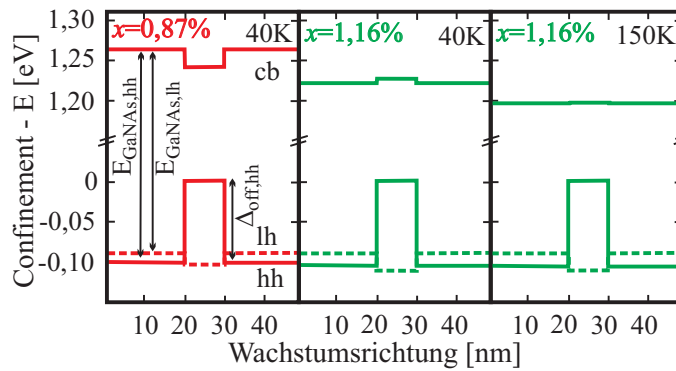


Abbildung 7.8: Schematische Bandstruktur für die Proben mit  $x = 0,87\%$  und  $1,16\%$

Die aus dem BAC-Modell gewonnenen und anhand der PR-Daten bei  $T = 300\text{ K}$  verifizierten Bandstrukturparameter gehen direkt in die Lösung der Halbleiter-Lumineszenzgleichungen ein. Die aus den Gleichungen 7.20 und 7.14 - 7.16 bestimmte Dynamik der spontanen Emission  $I_{PL}(t)$  ist in Abbildung 7.7 im Vergleich zu den experimentellen PL-Transienten dargestellt. Für den Vergleich wurde im Experiment eine hohe Ladungsträgerdichte ( $\rho_{exc} \sim 74\text{ W/cm}^2$ ) sowie eine mittlere Temperatur ( $T = 40\text{ K}$ ) gewählt, um die in der Theorie nicht berücksichtigten Einflüsse von stickstoffinduzierter Lokalisierung und nichtstrahlender Rekombination zu minimieren. Da die gesamte Lichtmodenstruktur als Skalierungsfaktor in Gleichung 7.14 eingeht, wurde diese nicht explizit berechnet, sondern durch das einmalige Anpassen der zeitlichen Skalierung einer der Transienten ( $x = 0,72\%$ ) bestimmt und für die weiteren Rechnungen als Konstante festgehalten. Für die Wahl der zugehörigen Ladungsträgerdichte wurde die theoretische PL-Anfangsintensität mit der experimentellen verglichen. Während die PL-Anstiegsflanken im Experiment aufgrund der schlechten Zeitauflösung von ca. 20 ps deutlich gegenüber den theoretischen Kurven abweichen, kann die Emissionsdynamik zu späteren Zeiten sehr gut reproduziert werden. Als anfängliche Ladungsträgerdichten nach der optischen Anregung ergeben sich laut Theorie:  $\rho_{exc}^{theo} = 2,663 \cdot 10^9/\text{cm}^2$  ( $x = 0,72\%$ ),

$1,193 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$  ( $x = 1,25 \%$ ) und  $1,063 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$  ( $x = 2,2 \%$ ). Dieser Ladungsträger-Pile-up wurde bereits in Kapitel 7.2 adressiert und wird verursacht durch die langsameren PL-Abfallzeiten der Typ-II-Strukturen, die vergleichbar werden mit dem Abstand  $\Delta t_{\text{Puls}} = 12,5 \text{ ns}$  zwischen zwei Laserpulsen.

Wie schon in Teil 7.2 erwähnt, wird für Typ-II-Heterostrukturen aufgrund des kleineren Interbanddipolmatrixelementes ein drastischer Abfall der PL-Intensität erwartet. Dies wird jedoch sowohl im Experiment (Abbildung 7.3) als auch in der Theorie (Abbildung 7.7) widerlegt. Die Erklärung für die beim Typ-I/II-Übergang nur allmählich kleiner werdende PL-Intensität liegt wiederum in der mit steigender N-Konzentration zunehmenden, effektiven Ladungsträgerdichte, die in erster Näherung quadratisch in die PL-Intensität eingeht. Der genaue Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und PL-Intensität wird in Abbildung 7.9 beleuchtet.

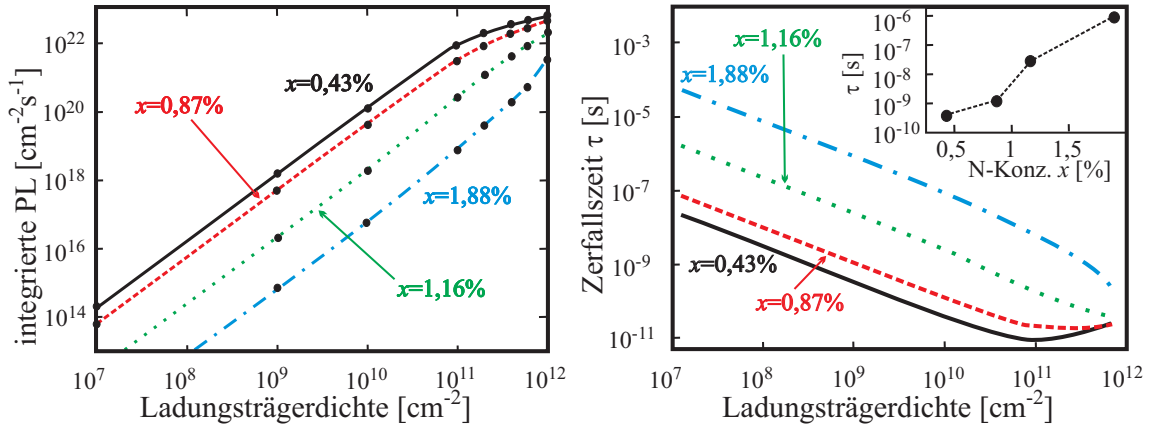


Abbildung 7.9: Berechnung der ladungsträgerdichteabhängigen PL bei  $T = 40 \text{ K}$  für  $(\text{GaIn})\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  mit  $x = 0,43 \%$ ,  $0,87 \%$ ,  $1,16 \%$  und  $1,88 \%$   
 Links - spektral integrierte PL-Intensität  $I_{PL}(\rho_{\text{exc}})$  (Punkte = gerechnet, Linien = interpoliert)  
 Rechts - Zerfallszeit  $\tau(\rho_{\text{exc}})$ . Inset:  $\tau$  abhängig vom N-Gehalt  $x$  für eine Ladungsträgerdichte  $\rho_{\text{exc}} \sim 10^9/\text{cm}^2$

Auf der linken Seite ist die Abhängigkeit der integrierten PL-Intensität  $I_{PL}(\rho)$  von der Ladungsträgerdichte  $\rho$  dargestellt. Dabei entsprechen die Punkte den durchgeführten mikroskopischen Rechnungen, während die Verbindungslinien die Interpolation zwischen den Stützstellen widerspiegelt. Die Größe  $I_{PL}(\rho)$  geht über Gleichung 7.14 direkt in die Berechnung von  $I_{PL}(t)$  ein und hängt für  $\rho \leq 10^{11}/\text{cm}^2$  über ein Potenzgesetz von  $\rho$  ab:

$$I_{PL}(\rho) = \beta^{-1} A^{-1} (A\rho)^\alpha \quad . \quad (7.23)$$

Hierbei ist  $\beta$  der Proportionalitätsvektor und die Fläche  $A = 1 \text{ cm}^2$  sorgt für die richtigen Einheiten. Für den Exponenten ergibt sich  $\alpha \approx 1,95$ . Das häufig verwendete

te, phänomenologische Bilanzmodell des effektiven Verluststroms (vgl. Anhang A.1 und [Swe98, Feh02, God05]) beschreibt die strahlende Rekombination für Boltzmann-verteilte Ladungsträgerdichten mit dem Potenzgesetz  $J_{RR} \propto n^2$ . Allerdings ist dieses Modell für hohe Dichten inadäquat, wie der Vergleich mit der mikroskopischen Vielteilchentheorie belegt. Für den Bereich  $\rho > 10^{11}/\text{cm}^2$  zeigen die  $I_{PL}(\rho)$ -Kurven in Abbildung 7.9 (linke Seite) eine deutliche Abweichung von der erwarteten, quadratischen Abhängigkeit. Für die Typ-I-Proben kommt es zu einem Überrollverhalten (engl. *roll over*), da die Fermi-Dirac-Verteilung der Ladungsträger mit zunehmender Dichte drastisch von der Boltzmannstatistik abweicht. Gleichermaßen wird der weitere Anstieg der PL-Intensität durch das sukzessive Füllen des Phasenraums und das für hohe Dichten einsetzende, effektive Pauli-Blocking gebremst. Die Typ-II-Strukturen zeigen überraschenderweise einen verstärkten Anstieg der Intensität mit steigender Anregungsdichte. Der negative Einfluß der Besetzungbeschränkung für die bereits gefüllten Zustände wird in diesen Proben durch einen dichteinduzierten Anstieg des Dipolmatrixelements (siehe [Sch05a]) überkompensiert.

Mit Gleichung 7.14 und 7.23 ergibt sich für die Zeitabhängigkeit von  $I_{PL}(t)$ :

$$\frac{dI_{PL}}{dt} = -\beta^{-1}\alpha(A\rho)^{\alpha-1}I_{PL} = -\frac{1}{\tau}I_{PL} \quad , \quad (7.24)$$

wobei  $\tau$  als dichteabhängige Abfallzeit definiert wird. Diese ist in Abhängigkeit von  $\rho$  für  $T = 40 \text{ K}$  und die verschiedenen Stickstoffkonzentrationen in Abbildung 7.9 auf der rechten Seite aufgetragen. Offensichtlich sind die Abfallzeiten der Typ-I-Strukturen bei gleicher Ladungsträgerdichte um Größenordnungen geringer als die zugehörigen Zeiten der Typ-II-Proben ( $\rho = 10^9/\text{cm}^2$ :  $\tau = 0,34 \text{ ns}$  (0,43 %),  $\tau = 810 \text{ ns}$  (1,88 %)). Zum Vergleich sind im Inset die Abfallzeiten  $\tau$  für  $\rho = 10^9/\text{cm}^2$  dargestellt. Der Typ-I/II-Übergang geschieht nicht abrupt sondern vollzieht sich gleichmäßig mit steigender Stickstoffkonzentration. Die Ursache dafür ist im schwachen Confinement der Wellenfunktionen zu suchen. Gerade für die dem Übergang naheliegenden Proben mit  $x = 0,87 \%$  und  $1,16 \%$  haben die Ladungsträger auch weit über die Grenzflächen hinaus noch hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten innerhalb der Barrieren. Für die in Kapitel 7.2 skizzierten Experimente muß an dieser Stelle zusätzlich der Ladungsträger-Pile-up berücksichtigt werden. Da die effektive Ladungsträgerdichte für die Typ-II-Proben deutlich größer ist, zeigen diese eine noch schnellere Abfallzeit  $\tau$ , wodurch der Typ-I/II-Übergang in den experimentellen Transienten bzw. PL-Lebensdauern zusätzlich an Schärfe verliert.

Der Vergleich zwischen mikroskopischer Vielteilchentheorie und PR- bzw. TRPL-Experimenten liefert eine gute Übereinstimmung, wobei die Theorie alle experimentellen Ergebnisse reproduzieren bzw. untermauern und erklären kann, sofern geeignete Anregungsparameter bei der Messung gewählt werden. Mittels der auf optimierten Probenpa-

parametern basierenden, selbstkonsistent gerechneten Bandstruktur sowie den in Teil 7.3.1 bzw. 7.3.2 beschriebenen Formalismen ist es prinzipiell möglich, alle relevanten Größen (Banddiskontinuitäten, Absorption, PR, PL, etc.) in Abhängigkeit von der Anregungsdichte, der Temperatur und der Stickstoffkonzentration korrekt wiederzugeben. Dies unterstreicht, daß dem hier angewandten, theoretischen Formalismus ein hoher Stellenwert für zukünftige Material- und Bauelemententwicklungen beigemessen werden sollte.

Die hervorragende Übereinstimmung von Theorie und Experiment bestätigt insbesondere die in Voruntersuchungen theoretisch bestimmte Bandstruktur und liefert somit Rückschlüsse auf materialspezifische Parameter, wie die temperaturabhängige Bandlückenenergie, das vom Stickstoffgehalt abhängige Wechselwirkungspotential  $V_{NCB}$  (vgl.  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie und Gleichung 2.5 in Kapitel 2.1) sowie die Banddiskontinuitäten von  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ . Die für das Band-Anticrossing-Modell bzw. für die Berechnung der neuen Energiebänder  $E_-$  und  $E_+$  relevanten Größen lassen sich wie folgt angeben [Sch05a]:

$$E_{0,\text{GaNAS}}(x, T) = \left[ 1,5403 + x \cdot 1,0 - 8,3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1} \cdot \frac{T^2}{T + 337 \text{K}} \right] \text{eV} + \zeta_{\text{GaNAS}}(x) \quad (7.25)$$

$$E_{0,\text{N}}(x, T) = \left[ 1,707 - x \cdot 2,05 - 3,80 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1} \cdot \frac{T^2}{T + 301 \text{K}} \right] \text{eV} + \zeta_{\text{GaNAS}}(x) \quad (7.26)$$

$$V_{NCB}(x, T) = \sqrt{x} \left[ -2,514 - 2,20 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1} \cdot \frac{T^2}{T + 10 \text{K}} \right] \text{eV} \quad , \quad (7.27)$$

wobei  $\zeta_{\text{GaNAS}}(x)$  die durch die Verspannung verursachten Änderungen der Bandlückenenergie berücksichtigt. Für den Valenzbandoffset (VBO) ergibt sich:

$$VBO = 36 \% \cdot [E_{0,\text{GaNAS}}(x, T) - E_{G,\text{GaAs}}(T)] + x \cdot (1,5 \pm 0,5) \text{eV} . \quad (7.28)$$

In Kapitel 7.2 wurde bereits erwähnt, daß die stickstoffinduzierte Legierungsunordnung im (GaIn)As/Ga(NAs)-Materialsystem den Einfluß von Lokalisierung und nichtstrahlender Rekombination erhöht. Dies wird jedoch in der obigen Theorie nicht berücksichtigt. Daher werden abschließend die durch den N-Einbau in (GaIn)As/Ga(NAs) hervorgerufenen Unordnungseffekte eingehender untersucht.

## 7.5 Lokalisierung in (GaIn)As/Ga(NAs)

Das Auftreten von lokalisierten Zuständen an der Leitungsbandkante manifestiert sich deutlich sichtbar in der temperaturabhängigen Verschiebung der Position maximaler PL-

Intensität. Wie bereits ausführlich in Kapitel 5 besprochen, verschiebt das PL-Maximum in von Legierungsunordnung geprägten Halbleitern nicht gemäß der empirisch ermittelten Varshni-Kurve

$$E(T) = E_0 - \alpha \frac{T^2}{T + \beta}, \quad (7.29)$$

sondern beschreibt einen S-förmigen Verlauf (S-Shape) mit zunehmender Temperatur. Um einschätzen zu können, wie stark die Bandstruktur der einzelnen (GaIn)As/Ga(NAs)-Proben durch die Stickstoffinkorporation und durch die damit verbundenen, stärkeren Potentialfluktuationen beeinflusst wird, vergleicht Abbildung 7.10 die Positionen der Maxima für die zeitintegrierten PL-Spektren der Probenserie bei einer Anregungsdichte von  $\rho \sim 33 \text{ W/cm}^2$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die gemessenen Verschiebungen der PL-Maxima ist die Abweichung von einem für geordnete Halbleiter typischen Varshni-artigen Verlauf korreliert mit der Stickstoffkonzentration in den Ga(NAs)-Barrieren. Die nominell  $x = 0,48 \%$ -ige Probe verhält sich so, wie es für einen (GaIn)As-Quantenfilm in Typ-I-Konfiguration mit hoher struktureller Qualität zu erwarten ist. Ebenso zeigt die  $x = 0,72 \%$ -Struktur keinerlei Abweichungen. Für die Probe mit einem Stickstoffgehalt von  $1,25 \%$  sind im Bereich  $T \sim 40 \text{ K}$  erste Abweichungen in Form einer subtilen S-Struktur zu erkennen, während im Bereich hoher Temperaturen die Maximumsposition wesentlich geringer verschiebt als bei den Typ-I-Proben. Bei der eindeutigen Typ-II-Struktur ( $x = 2,2 \%$ ) liegt eine deutlich S-artige Temperaturabhängigkeit vor. Diese besitzt eine tiefere Modulation und liegt im Vergleich zum  $x = 1,25 \%$ -Fall zu höheren Temperaturen ( $T \sim 70 \text{ K}$ ) verschoben. Dabei sind Modulationstiefe und Position des S-artigen Verlaufs abhängig von der Stickstoffkonzentration in den Barrieren und spiegeln die Breite und Dichte der Verteilung lokalisierter Zustände im Bandausläufer des Leitungsbandes wider (vgl. Kapitel 5).

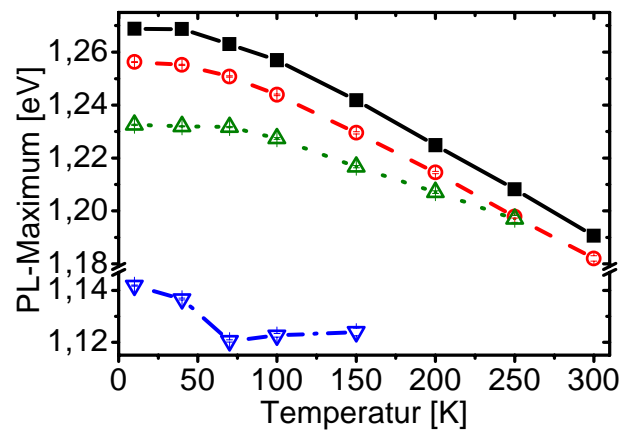


Abbildung 7.10: Zeitintegrierte Position des PL-Maximums als Funktion der Temperatur für (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> mit  $x = 0,48 \%$  (■),  $0,72 \%$  (○),  $1,25 \%$  (△) und  $2,2 \%$  (▽). Die Anregungsdichte beträgt  $\rho_{exc} \sim 33 \text{ W/cm}^2$ .

Abbildung 7.10 liefert einen weiteren Beweis dafür, daß die Erhöhung des N-Gehalts im (GaIn)As/GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>-Materialsystem nicht nur zu Lokalisationseffekten in den Barrieren führt, sondern auch einen Typ-I/II-Übergang hervorruft. Andernfalls wäre die Photolumineszenz auch bei den Proben mit der höchsten Stickstoffkonzentration durch den räumlich direkten (GaIn)As-Interbandübergang bestimmt und müßte dem üblichen Varshni-Verlauf folgen. Darüberhinaus zeigt Abbildung 7.10, daß die gewählten, experimentellen Anregungsbedingungen ( $T = 40$  K und  $\rho_{exc} \sim 74$  W/cm<sup>2</sup>) für den Vergleich der TRPL-Spektren mit der mikroskopischen Vielteilchentheorie tatsächlich einen guten Kompromiß darstellen, da einerseits die Lokalisierungseffekte für diese hohe Ladungsträgerdichte vernachlässigbar sind, und andererseits die nichtstrahlende Rekombination im Tieftemperaturbereich keine große Rolle spielt.

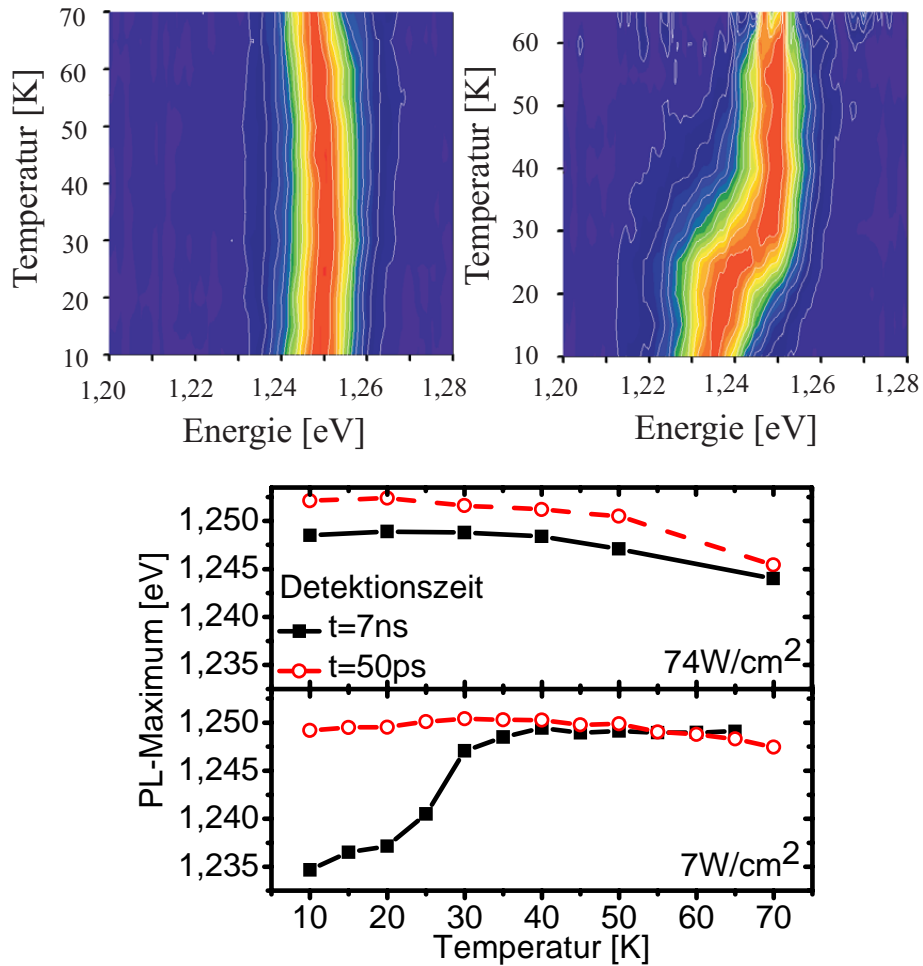


Abbildung 7.11: Oben - Temperaturabhängigkeit der (GaIn)As/Ga(NAs)-Spektren ( $x = 0,72\%$ ,  $7$  W/cm<sup>2</sup>) für  $t \sim 50$  ps (links) bzw.  $7$  ns (rechts)  
Unten - die temperaturabhängige Position des PL-Maximums für  $t = 50$  ps (○) bzw.  $7$  ns (■) bei zwei unterschiedlichen Anregungsdichten ( $\rho_{exc} \sim 7$  W/cm<sup>2</sup> bzw.  $74$  W/cm<sup>2</sup>)

Abschließend soll noch einmal das ungewöhnliche Temperatur- und Zeitverhalten der Photolumineszenz bei der  $x = 0,72\%$ -igen Probe diskutiert werden. Obwohl aus den theoretischen Betrachtungen und den zeitintegrierten PL-Daten hervorgeht, daß es sich um eine Typ-I-Anordnung handelt (siehe auch Abbildung 7.8), zeigt auch diese Probe deutliche Veränderungen der optischen Eigenschaften, hervorgerufen durch den Einfluß der stickstoffhaltigen Barrieren auf die Bandstruktur. In Abbildung 7.11 sind Falschfarbenplots der PL-Spektren für die  $0,72\%$ -ige Probe und den Temperaturbereich  $T = 10\text{ K} - 70\text{ K}$  gezeigt, wobei eine Ladungsträgerdichte von  $7\text{ W/cm}^2$  verwendet wurde. Die linke Seite stellt die temperaturabhängigen Spektren für eine Detektionszeit von etwa  $50\text{ ps}$  nach optischer Anregung dar und spiegelt einen Varshni-artigen Verlauf der direkten Typ-I-Bandlücke wider. Im Falschfarbenplot auf der rechten Seite von Abbildung 7.11 sind die aus dem Rückläufer extrahierten Spektren für eine Detektionszeit von ca.  $7\text{ ns}$  nach dem Laserpuls abgebildet. Für die spätere Detektionszeit ist deutlich eine S-artige Verschiebung des PL-Maximums mit zunehmender Temperatur zu beobachten.

Die aus den Spektren gewonnenen energetischen Positionen der PL-Maxima sind für zwei verschiedene Ladungsträgerdichten im unteren Teil von Abbildung 7.11 gegen die Temperatur aufgetragen. Für die niedrige Dichte ( $p \sim 7\text{ W/cm}^2$ ) ist noch einmal der deutliche Unterschied zwischen den Kurven für  $t = 50\text{ ps}$  und  $t \sim 7\text{ ns}$  zu sehen. Bis zu einer Temperatur von  $T \sim 40\text{ K}$  weicht die Position des Maximums für die  $7\text{ ns}$  nach der optischen Anregung gemessene PL stark vom erwarteten Varshni-Verlauf ab. Dies deutet daraufhin, daß der Einbau von  $0,72\%$  Stickstoff in die Ga(NAs)-Barrieren zur Ausbildung von lokalisierten Zuständen (wahrscheinlich N-Clusterzustände) innerhalb der Ga(NAs)-Bandlücke führt, wobei diese energetisch unterhalb der Bandkante des (GaIn)As-Leitungsbandes liegen müssen. Zu kurzen Detektionszeiten dominiert die effektive, direkte Interbandrekombination im (GaIn)As-Quantenfilm das PL-Spektrum, weshalb in der Temperaturabhängigkeit bei  $t = 50\text{ ps}$  keine Lokalisierungseffekte sichtbar werden. Nach  $7\text{ ns}$  stehen dagegen nur noch die angeregten Elektronen für die strahlende Rekombination zur Verfügung, die in den lokalisierten N-Zuständen gefangen sind. Aufgrund der räumlichen Lokalisierung der Wellenfunktion am Ort der Stickstoffstörstellen und aufgrund der räumlichen Trennung von Elektronen (Störstellen in Ga(NAs)-Barriere) und Löchern (Valenzband des (GaIn)As-Quantenfilms) hat die bei tieferen Energien beobachtbare, indirekte, strahlende Rekombination eine sehr lange Lebenszeit und dominiert deshalb die PL-Spektren zu späteren Zeiten. Der für  $t \sim 7\text{ ns}$  gefundene S-Shape beruht also auf der mit zunehmendem N-Gehalt verbreiterten Verteilung lokalisierter Zustände in den Ga(NAs)-Barrieren.

Um diesen Schluß zu untermauern, sind in Abbildung 7.11 zusätzlich die Positionen der PL-Maxima für die höchste Ladungsträgerdichte  $p_{exc} \sim 74\text{ W/cm}^2$  dargestellt.



Offensichtlich ist nun bei keiner der beiden Detektionszeiten eine merkliche Abweichung der temperaturinduzierten PL-Verschiebung gegenüber dem erwarteten Varshni-Verlauf auszumachen. Dies deutet auf eine Sättigung der N-Clusterzustände und auf eine sukzessive Bandauffüllung in den Quantenfilmen, so daß auch zu späteren Zeiten  $t \sim 7$  ns die räumlich direkte Band-Band-Rekombination die PL-Spektren dominiert. In den Ga(NAs)-Barrieren vorherrschende Clusterzustände wären auch eine Erklärung für das ungewöhnliche PL-Zeit- bzw. Temperaturverhalten dieser Probe (vgl. Kapitel 7.2). Für tiefe Temperaturen und geringe Ladungsträgerdichten ist die PL-Transiente durch eine sehr schnelle Zeitkonstante während der ersten 200 ps und durch einen langsamen PL-Abfall für  $t > 200$  ps gekennzeichnet (vgl. Fig. 7.3). Ursache ist wiederum die effektive, strahlende (GaIn)As-Interbandrekombination, die die PL-Abfallzeit zu frühen Zeiten bestimmt, bzw. die Rekombination über lokalisierte Clusterzustände, die den transienten Verlauf zu späteren Zeiten dominiert. Wie in Abbildung 7.6 in Abschnitt 7.2 gezeigt, führt bei der 0,72 %-igen Probe eine Erhöhung der Temperatur auf über 70 K zu einer drastisch verkürzten PL-Lebensdauer ( $\tau_{PL} < 100$  ps), wobei die Emission durch Vergrößerung der Ladungsträgerdichte zu einem gewissen Teil wiederhergestellt werden kann. Dies spricht dafür, daß, verursacht durch die verstärkte, temperaturinduzierte Rotverschiebung der (GaIn)As-Leitungsbandkante, in diesem Temperaturbereich eine energetische Resonanz ausgebildet wird zwischen der Leitungsbandkante des Quantenfilms und den lokalisierten Clusterzuständen der Ga(NAs)-Barriere.

## 7.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen an (GaIn)As/Ga(NAs)-Proben vorgestellt, wobei die Stickstoffkonzentration in den Barrieren zwischen  $x = 0,48$  % und  $x = 2,2$  % variiert. Ziel war zum einen der Nachweis eines durch den N-Einbau hervorgerufenen Übergangs von einer Typ-I- zu einer Typ-II-Heterostruktur. Zum anderen wurde ein Vergleich von photomodulierten Reflexions- und zeitaufgelösten Photolumineszenzspektren mit Berechnungen einer mikroskopischen Vielteilchentheorie angestrebt. Diese Theorie basiert auf den Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen sowie den Multiband-Halbleiter-Lumineszenzgleichungen und verzichtet auf phänomenologische Parameter bei der Berechnung der PR- und TRPL-Daten.

Der Vergleich ergab eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Für die 0,48 %-ige und die 0,72 %-ige Probe wurde eine Typ-I-Heterostruktur im ganzen Temperaturbereich nachgewiesen. Dagegen liegt für  $x = 2,2$  % eindeutig ein Typ-II vor. Die 1,25 %-ige Probe zeigt eine schwache Typ-II-Struktur bei tiefen Temperaturen und bildet

bei höheren Temperaturen aufgrund der unterschiedlichen temperaturabhängigen Bandlückenverkleinerung von Quantenfilm und Barriere eine Flachbandsituation im Leitungsband aus. Der Typ-I/II-Übergang vollzieht sich somit für tiefe Temperaturen im Bereich  $0,72\% < x < 1,25\%$ . Theoretische Rechnungen zeigen, daß die integrierte PL-Intensität bei allen Proben für Ladungsträgerdichten  $\rho < 10^{11} \text{ /cm}^2$  näherungsweise quadratisch von  $\rho$  abhängt. Bei höheren Dichten führt das zunehmende Phasenraumauffüllen und das Einsetzen der Pauli-Blockade zu einem schwächeren PL-Anstieg  $I_{PL}(\rho)$  für die Typ-I-Proben. Dagegen zeigen die Typ-II-Proben im Hochdichteregime einen verstärkten Intensitätsanstieg, da die Coulombanziehung zwischen Löchern und Elektronen zu einem vergrößerten Dipolmatrixelement der räumlich indirekten Rekombination führt. Äquivalent gilt für die PL-Abfallzeiten  $\tau(\rho)$  ein Potenzgesetz bei mittleren Dichten. Hohe Ladungsträgerdichten resultieren bei den Typ-I-Proben aufgrund des Phasenraumfüllens in langsameren PL-Lebensdauern und bei den Typ-II-Heterostrukturen aufgrund der dominierenden Coulomb-Anziehung in beschleunigten PL-Abfällen. Beim Übergang vom Typ-I zum Typ-II werden weder abrupte Sprünge in der integrierten PL-Intensität noch in der PL-Abfallzeit beobachtet, da die kleineren Rekombinationsraten der Typ-II-Proben zu einem Ladungsträger-Pile-up und damit verbunden zu einer höheren PL-Intensität bzw. einer schnelleren PL-Abfallzeit führen.

## 8 Zusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß von Stickstoff auf die Photolumineszenz (PL) metastabiler III-V-Nitride. Als zentrales Meßverfahren wird für die experimentellen Untersuchungen der Halbleiterproben die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie verwendet, wobei die Testschichten mit einem Kurzpuls-laser optisch angeregt und die emittierten Signale mit einer Streackkamera detektiert werden. Alle hier untersuchten Proben wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) im selben Reaktor gewachsen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse.

In Voruntersuchungen (Kapitel 4) wird der Frage nachgegangen, ob der Einbau von Stickstoff in einen gewöhnlichen III-V-Halbleiter, z.B. GaAs, zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften führt. Um die Unterschiede in der Emissionsdynamik eines stickstoffhaltigen bzw. -freien Halbleiters direkt evaluieren zu können, wird die PL eines (GaIn)As/GaAs-Mehrfachquantenfilms mit einer Ga(NAs)/GaAs-Heterostruktur verglichen. Dabei sind die optischen Charakteristika von (GaIn)As vergleichbar mit herkömmlichen Halbleitern wie GaAs. Für die Ga(NAs)-Probe läßt sich das Gefundene wie folgt zusammenfassen: Aufgrund der großen nichtlinearen Abhängigkeit der Bandlücke vom N-Gehalt liegt das PL-Maximum im Vergleich zu GaAs weit zu niedrigeren Energien verschoben. Ga(NAs) besitzt zudem eine stark verbreiterte PL, eine asymmetrische PL-Linienform samt exponentiellem Ausläufer auf der Niederenergieseite und eine starke Dichte- und Zeitabhängigkeit des PL-Maximums. Zusätzlich zeigt die temperaturabhängige Verschiebung des PL-Maximums einen nichtmonotonen Verlauf („S-Shape“). Diese Eigenschaften sind typisch für Halbleiter, bei denen Unordnungsphänomene und damit verbundene, lokalisierte Zustände eine große Rolle spielen. D.h., daß der Stickstoffeinbau mit einer Zunahme der Unordnung bzw. Lokalisierung und einer größeren Dichte nichtstrahlender Rekombinationszentren einhergeht. Letzteres ergibt sich aus den dichte- und temperaturabhängigen PL-Transienten.

Gegenstand der Untersuchungen ist nun das vielversprechende Materialsystem (GaIn)(NAs). Es stellt sich zum einen die Frage, ob (GaIn)(NAs) als reine Superposi-

tion der Materialien (GaIn)As bzw. Ga(NAs) angesehen werden kann, und zum anderen wird diskutiert, auf welche Weise die vom Stickstoff hervorgerufenen Veränderungen kontrollierbar sind. Beides läßt sich anhand einer (GaIn)(NAs)-Probenserie beantworten, bei der die einzelnen Proben nach dem Wachstum speziell nachbehandelt wurden (Kapitel 5). Eine der Proben wurde getempert, d.h. auf 725°C aufgeheizt, während eine weitere Probe nach dem Tempern hydrogeniert, d.h. mit H-Ionen bombadiert wurde. Das Tempern bewirkt eine Blauverschiebung des PL-Maximums und einen Anstieg in der PL-Intensität. Dies ist eine völlig neuartige, intrinsische Eigenschaft von (GaIn)(NAs) und impliziert, daß die Wechselwirkung von Ga, In, und N nicht einfach als Superposition der ternären Materialeigenschaften beschrieben werden kann. Beim Hydrogenieren verschiebt das PL-Maximum zu noch höheren Energien, während gleichzeitig die PL-Intensität stark abnimmt.

Zur Erklärung der Ergebnisse wird ein phänomenologisches Modell formuliert, das die Existenz von energetisch tiefliegenden Störstellen fordert. Die durch diese Zentren verursachte, nichtstrahlende Rekombination stellt einen Konkurrenzprozeß dar zur Lokalisierung der Ladungsträger in stickstoffinduzierten Zuständen bzw. zur strahlenden Rekombination, wobei aufgrund der Shockley-Read-Hall-Statistik ein großer Einfangsquerschnitt für Elektronen angenommen wird. Der Vergleich der einzelnen Proben liefert die Schlußfolgerung, daß das Tempern zu einer kleineren Dichte lokalisierter Zustände nahe der Bandkante führt, und daß daraus eine verkleinerte Energieskala für die typischen Fluktuationen des Unordnungspotentials resultiert. Gleichzeitig bewirkt dieser Prozeß eine Verkleinerung der Konzentration tiefliegender Störstellen. Beim Hydrogenieren werden die Potentialfluktuationen weiter verkleinert, während die Dichte der niederenergetischen Störstellenzustände stark ansteigt. Zur Quantifizierung dieser Effekte wird neben einem analytisch lösbaren Ratengleichungsmodell v.a. eine kinetische Monte-Carlo-Simulation verwendet. Beide basieren auf dem Hüpf- oder Hopping-Modell, das die Lokalisierung und Unordnung in Halbleitern beschreibt. Aus dem Vergleich von Experiment und Theorie ergibt sich, daß die Zustandsdichte lokalisierter Zustände eine einfache Exponentialform besitzt. Es können außerdem die Energieskalen der Lokalisierung bestimmt werden, wobei bestätigt wird, daß das Hydrogenieren und das Tempern zu einer Verminderung der Lokalisierung führen.

Während die Lokalisierung für tiefe Temperaturen einen großen Einfluß auf Dynamik und Intensität der PL hat, dominiert bei Raumtemperatur allein die nichtstrahlende Rekombination. Erhöht sich die Zahl der nichtstrahlenden Rekombinationszentren, z.B. durch Dotierung, so führt dies zu einer kürzeren PL-Lebensdauer und zu einer geringeren PL-Intensität. Anhand von p- und n-dotierten (GaIn)(NAs)-Testschichten wird untersucht, wie die optischen Eigenschaften mit der Dotierung korreliert sind (Kapitel 6). Ziel ist

---

die Optimierung der Testschichten für den Einsatz in Solarzellen. Aus den zeitaufgelösten PL-Messungen ergibt sich ein konsistentes Bild: Für das mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsene Material ist ein nachträgliches Tempern zwingend erforderlich, um eine strukturell verbesserte Kristallqualität zu gewährleisten. Bei der Wahl zwischen Triethyl- und Trimethylgallium sollte unbedingt Trimethylgallium als Galliumquelle verwendet werden, da dessen zugehörige Dotierschichten nach dem Tempern die besten optischen Eigenschaften aufweisen. Da die Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger in p-dotiertem Material üblicherweise höher als in n-dotiertem (GaIn)(NAs) ist und im Experiment für die p-dotierten Testschichten eine höhere PL-Lebensdauer gemessen wurde, ergibt sich für die p-Schicht eine höhere Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge. Für eine bessere Quantenausbeute der Solarzellen ist daher bei der Planung auf einen „p-on-n“-Aufbau zu achten, d.h., die p-dotierte Schicht muß über der n-dotierten Schicht liegen. Bei der Untersuchung der dotierten (GaIn)(NAs)-Epischichten wird mit Hilfe des Kurzpulslasers ebenfalls gezeigt, daß eine Verbesserung der optischen Eigenschaften auch durch laserinduziertes Ausheilen erreicht werden kann. Es wird vorgeschlagen, die optischen Eigenschaften der Solarzellen standardmäßig nach dem Wachstum per Bestrahlung mit intensivem Licht zu optimieren.

In Abschnitt 7 schließt sich der Kreis der zu untersuchenden Proben. Wieder sind es die ternären Halbleiter (GaIn)As und Ga(NAs), die in einer Probenserie Verwendung finden. Es handelt sich diesmal um (GaIn)As/Ga(NAs)-Heterostrukturen, wobei die Stickstoffkonzentration in den Barrieren zwischen  $x = 0,48\%$  und  $x = 2,2\%$  variiert. Ziel ist zum einen der Nachweis eines durch den N-Einbau hervorgerufenen Übergangs von einer Typ-I- zu einer Typ-II-Heterostruktur. Zum anderen wird ein Vergleich von photomodulierten Reflexions- (PR) und zeitaufgelösten Photolumineszenzspektren (TRPL) mit Berechnungen einer mikroskopischen Vielteilchentheorie angestrebt. Diese Theorie basiert auf den Multiband-Halbleiter-Blochgleichungen sowie den Multiband-Halbleiter-Lumineszenzgleichungen und verzichtet auf phänomenologische Parameter bei der Berechnung der PR- und TRPL-Daten. Der Vergleich ergibt eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie, woraus folgende Schlußfolgerungen gezogen werden können: Für die 0,48 %-ige und die 0,72 %-ige Probe wird eine Typ-I-Heterostruktur im ganzen Temperaturbereich nachgewiesen. Dagegen liegt für  $x = 2,2\%$  eindeutig ein Typ-II vor. Die 1,25 %-ige Probe zeigt eine schwache Typ-II-Struktur bei tiefen Temperaturen und bildet bei höheren Temperaturen aufgrund der unterschiedlichen temperaturabhängigen Bandlückenverkleinerung von Quantenfilm und Barriere eine Flachbandsituation im Leitungsband aus. Der Typ-I/II-Übergang vollzieht sich somit bei tiefen Temperaturen im Bereich  $0,72\% < x < 1,25\%$ . Die theoretischen Rechnungen zeigen, daß die integrierte PL-Intensität bei allen Proben für Ladungsträgerdichten  $\rho < 10^{11} / \text{cm}^2$  näherungsweise quadratisch von  $\rho$  abhängt. Bei höheren Dichten führt das

zunehmende Phasenraumfüllen und das Einsetzen der Pauli-Blockade zu einem schwächeren PL-Anstieg  $I_{PL}(\rho)$  für die Typ-I-Proben. Dagegen zeigen die Typ-II-Proben im Hochdichteregime einen verstärkten Intensitätsanstieg, da die Coulombanziehung zwischen Löchern und Elektronen zu einem vergrößerten Dipolmatrixelement der räumlich indirekten Rekombination führt. Äquivalent gilt für die PL-Abfallzeiten  $\tau(\rho)$  ein Potenzgesetz bei mittleren Dichten. Hohe Ladungsträgerdichten führen bei den Typ-I-Proben aufgrund des Phasenraumfüllens zu langsameren PL-Lebensdauern und bei den Typ-II-Heterostrukturen aufgrund der dominierenden Coulomb-Anziehung zu beschleunigten PL-Abfällen. Beim Übergang vom Typ-I zum Typ-II werden weder abrupte Sprünge in der integrierten PL-Intensität noch in der PL-Abfallzeit beobachtet, da die kleineren Rekombinationsraten der Typ-II-Proben zu einer Ansammlung von Ladungsträgerdichte („Pile-up“) und damit verbunden zu einer höheren PL-Intensität bzw. einer schnelleren PL-Abfallzeit führen. Die hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Theorie liefert auch Rückschlüsse auf materialspezifische Parameter, wie die temperaturabhängige Bandlückenenergie, das vom Stickstoffgehalt abhängige Wechselwirkungspotential  $V_{NCB}$  sowie die Banddiskontinuitäten von  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$  bzw.  $(\text{GaIn})\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ .

Da gerade bei metastabilen Halbleitern der Wachstumsprozeß und die Wachstumsbedingungen einen entscheidenden Einfluß auf die strukturelle Probenqualität ausüben, ist der Vergleich von Proben, die mit verschiedenen Wachstumsverfahren hergestellt wurden, für ein tieferes Verständnis des  $(\text{GaIn})(\text{NAs})$ -Materialsystems förderlich. Daher sollten die hier präsentierten Experimente in zukünftigen Arbeiten auf mehrere Herstellungstypen ausgeweitet werden, um durch den direkten Vergleich gegebenenfalls auch die Wachstumsbedingungen weiter optimieren zu können.

# A Ergänzungen zum (GaIn)(NAs)-Materialsystem

Ergänzend sollen an dieser Stelle weiterführende Untersuchungen beschrieben werden, die sich zum Teil noch in der Entwicklungsphase befinden und bei denen die Interpretation noch offen ist.

## A.1 Dotierung: $R = A \cdot n + B \cdot n^2 + C \cdot n^3$ ?

Die Analyse von strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen in Halbleitern wird häufig durch den lokalen Z-Parameter beschrieben [Swe98, Feh02, God05]. Dabei deutet Z auf den dominanten Rekombinationspfad hin. Wird angenommen, daß der angeregte Halbleiter sich im Gleichgewicht befindet, daß die Ladungsträgerverteilung über die Boltzmannstatistik charakterisiert ist, daß in den undotierten Quantenfilmen Ladungsneutralität ( $n = p$ ) gewahrt bleibt und daß die stimulierte Emission vernachlässigt werden kann, so ergibt sich für die gesamte Strombilanz:

$$J_{tot} = eV_a R(n) \quad , \quad (A.1)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $V_a$  das aktive Volumen ist.  $R(n)$  ist die ladungsträgerdichteabhängige, effektive Rekombinationsrate und wird bestimmt über:

$$R(n) = An + Bn^2 + Cn^3 \quad . \quad (A.2)$$

Die Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind die Koeffizienten der einzelnen Rekombinationspfade. Für die monomolekulare Rekombination ( $A$ ), d.h. die nichtstrahlende Rekombination der Ladungsträger über Einfangstellen (engl. *traps*), ergibt sich die Dichteabhängigkeit zu  $J_{mono} \propto n$ . Für Quantenfilme mit parabolischen Bändern und einer der Boltzmannstatistik entsprechenden Ladungsträgerverteilung folgt für die strahlende Rekombination

(B) eine quadratische Dichteabhängigkeit:  $J_{RR} \propto n^2$ . Der Dreiteilchenprozeß der Auger-Rekombination (C) wird dazu äquivalent über  $J_{aug} \propto n^3$  bestimmt. Die gesamte spontane Emissionsintensität  $I_{PL}$  ist proportional zum Anteil  $J_{RR}$  der strahlenden Rekombination am Gesamtfluß:

$$J_{RR} = eV_a B n^2 \quad \Rightarrow \quad I_{PL} \propto J_{RR} \propto n^2 \quad . \quad (A.3)$$

Falls ein einzelner Rekombinationspfad den Ladungsträgerfluß dominiert, kann Gleichung A.1 über  $J_{tot} \propto n^Z$  angenähert werden, wobei  $Z$  Werte zwischen 1 (monomolekulare) und 3 (Auger-Rekombination) annehmen kann. Für ladungsträgerunabhängige Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  kann der  $Z$ -Parameter durch das Verhältnis von  $J_{tot}$  zu  $I_{PL}$  definiert werden:

$$Z \equiv \frac{d[\ln(J_{tot})]}{d[\ln((I_{PL})^{\frac{1}{2}})]} = 1 \frac{J_{mono}}{J_{tot}} + 2 \frac{J_{RR}}{J_{tot}} + 3 \frac{J_{aug}}{J_{tot}} \quad . \quad (A.4)$$

An dieser Stelle sei daraufhin gewiesen, daß der obige Ansatz, obwohl in der Literatur vor allem für die durch hohe Ladungsträgerdichten geprägte Laserbeschreibung herangezogen, eigentlich nur im Niederdichtebereich und für undotierte Halbleiter gerechtfertigt ist. Berechnungen anhand einer mikroskopischen Vielteilchentheorie konnten explizit den Zusammenbruch des phänomenologischen Bilanzmodells im Hochdichteregime nachweisen (vgl. Kapitel 7.4). Dennoch kann dieses Modell bzw. die Annahme dichteunabhängiger Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  dazu genutzt werden, Proben einer Serie untereinander zu vergleichen und den Einfluß der verschiedenen Rekombinationspfade qualitativ zu diskutieren.

Letzteres soll am Beispiel des (GaIn)(NAs)-Materialsystems an dieser Stelle versucht werden. Für die in Kapitel 6.2 vorgestellte Probenserie dotierter und undotierter (GaIn)(NAs)-Epischichten wurde dazu die anregungsdichteabhängige Photolumineszenz gemessen. Obwohl für die qualitative Beschreibung jeweils die zeitintegrierten Spektren ausgewertet wurden, muß gleichwohl erwähnt werden, daß das Bilanzmodell auf der Annahme eines dynamischen Gleichgewichts basiert, während im vorliegenden Fall eine gepulste, optische Anregung verwendet wurde.

In Abbildung A.1 sind exemplarisch dichteabhängige PL-Spektren und PL-Transienten einer undotierten Probe gezeigt. Während die Transienten mit zunehmender Anregungsdichte schneller abfallen, steigt die PL-Intensität monoton an und die PL-Spektren werden sukzessive breiter. Für sehr hohe Dichten ( $\rho_{exc} > 1,4 \text{ kW/cm}^2$ ) verschiebt das PL-Maximum deutlich zu niedrigeren Energien und der hochenergetische Bereich wird immer stärker gewichtet. Beide Phänomene lassen sich mit Hilfe von Aufheizeffekten und mittels der Coulomb-Wechselwirkung bzw. der Auffüllung des Phasenraums erklären. Höhere Anregungsdichten führen zu einer höheren Gittertemperatur bzw. zu einer



niedrigeren Bandlücke (vgl. Abschnitt 4.1), während es zur Bandrenormierung kommt und die Fermi-Dirac-Statistik signifikant von der Boltzmannstatistik kleiner Dichten abweicht, was zu einer größeren Besetzung von Zuständen auf der Hochenergieseite führt.

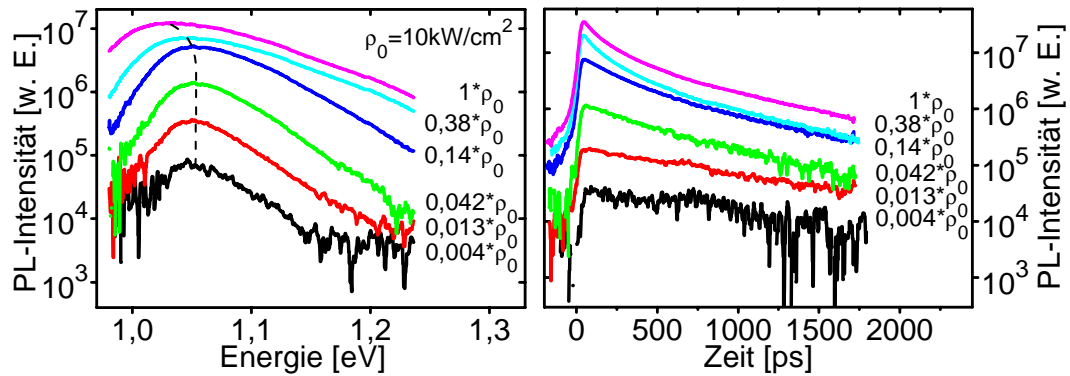


Abbildung A.1: Ladungsträgerdichteabhängige PL-Spektren (links) bzw. PL-Transienten (rechts) für eine undotierte (GaIn)(NAs)-Epischicht ( $T = 290$  K).

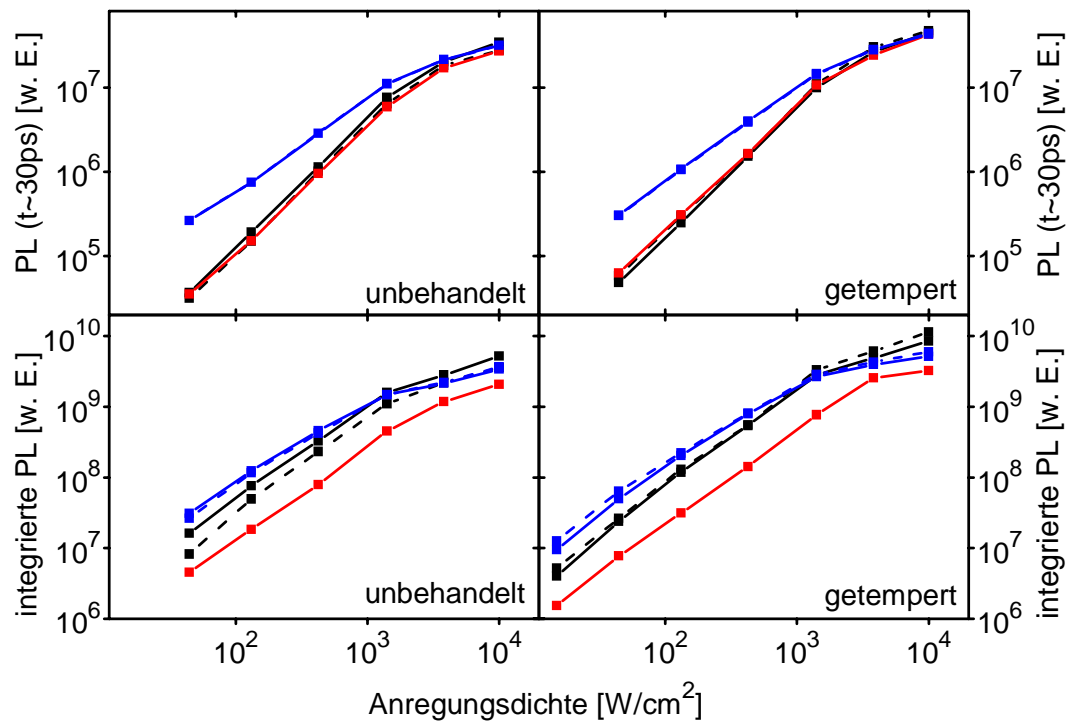


Abbildung A.2: Anregungsdichteabhängige Anfangsintensität (oben) und integrierte PL-Intensität (unten) für die dotierten (GaIn)(NAs)-Epischichten bei  $T = 290$  K (undotiert=schwarz, n-dot.=rot, p-dot.=blau, verwendete Galliumquelle: TEGa=durchgezogene, TMGa=gestrichelte Linie).

Die aus den zeitintegrierten Spektren gewonnene PL-Gesamtintensität ist im unteren Teil von Abbildung A.2 gegen verschiedene Anregungsdichten in einer doppeltlogarithmischen Auftragung dargestellt, während der obere Teil die aus den spektral integrier-

ten Transienten extrahierten Anfangsintensitäten für die unbehandelten und die getemperten Testschichten zeigt. Im Gegensatz zur Laserbeschreibung mittels des lokalen Z-Parameters resultiert aus der hier gewählten Darstellung folgender Zusammenhang zwischen der lokalen Abhängigkeit  $I_{PL} \propto (I_{Laser})^m$  und den jeweiligen Rekombinationsprozessen: Existiert keine Störstellenrekombination und kann die Auger-Rekombination vernachlässigt werden, so gilt die einfache Energiebilanz, daß jedes durch ein absorbiertes Photon entstandene Elektron-Loch-Paar wieder über Reemission eines Photons strahlend rekombinieren muß. D.h. die PL-Intensität ist direkt proportional zur Anregungsdichte ( $m = 1$ ), sofern eine lineare Absorption gewährleistet ist. Für die Störstellenrekombination ergibt sich in erster Näherung ein Anstieg von 2, während die Auger-Rekombination eine sublineare Abhängigkeit liefert.

Für den Fall der Anfangsintensitäten soll hier nur erwähnt werden, daß die n-dotierte Kurve den undotierten Verläufen gleicht, während die Mg-dotierten Proben aufgrund der hohen p-Dotierung eine erhöhte Anfangsintensität aufweisen ( $I_{PL} \propto n \cdot p_0$ ). Die jeweiligen zeitintegrierten Intensitäten haben für alle Proben den gleichen qualitativen Verlauf: Im Niederdichteregime weisen die Kurven die größte Steigung auf, flachen dann im mittleren Sektor etwas ab und zeigen im Hochdichteregime ( $p_{exc} > 1 \text{ kW/cm}^2$ ) einen deutlichen Einbruch. Dieser Trend ist wie folgt nachzuvollziehen: Für kleine Dichten dominiert die Störstellenrekombination und die Auger-Rekombination kann vernachlässigt werden. Im mittleren Dichtebereich sinkt der Störstelleneinfluß infolge sukzessiver Sättigung. Da die Auger-Rekombination als Dreiteilchenprozeß immer noch nicht sehr wahrscheinlich ist, ist hier der Einfluß der strahlenden Rekombination zu beachten. Im Hochdichteregime dominieren die Auger-Prozesse, wobei es gleichzeitig zu einem aus der Lasertheorie bekannten Intensitätseinbruch (engl. thermal rollover) kommt.

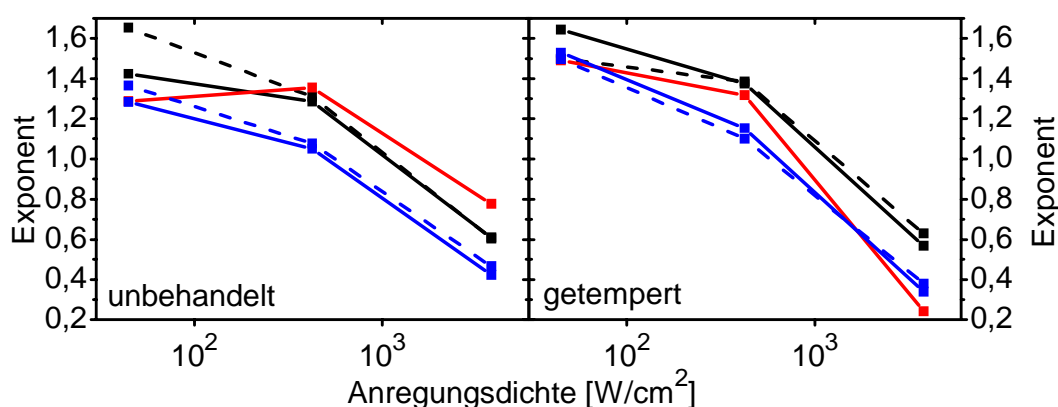


Abbildung A.3: Steigung der anregungsdichteabhängigen PL-Intensität für verschiedene Leistungsdichten bei  $T = 290 \text{ K}$  (undotiert=schwarz, n-dot.=rot, p-dot.=blau, verwendete Galliumquelle: TEGa=durchgezogene, TMGa=gestrichelte Linie).

Um die verschiedenen Potenzgesetze zu vergleichen, wurden die Steigungen in den drei verschiedenen Dichtebereichen jeweils linear angenähert. Das Ergebnis ist in Abbildung A.3 aufgetragen. Es bestätigt sich, daß der Niederdichtefall von der Störstellenrekombination ( $m \sim 1,4$ ) und der Bereich hoher Dichten von der Auger-Rekombination ( $m = 0,4 - 0,8$ ) dominiert wird. Die p-dotierten Proben zeigen die niedrigsten Werte, wobei im mittleren Dichteregime ein Exponent von nahezu 1 erreicht wird. Demzufolge haben diese Schichten eine besonders geringe Störstellendichte und aufgrund der hohen p-Dotierung eine stark hervorgehobene, strahlende Rekombination. Dies ist konsistent mit den bereits in Kapitel 6.2 diskutierten Ergebnissen. Ein bisher noch nicht vollständig verstandenes Phänomen betrifft die getemperten Proben: Diese zeigen im Vergleich zu den unbehandelten Proben im Bereich geringer Dichten einen steileren anregungsdichteabhängigen Intensitätsverlauf (Trend zu größeren Exponenten), während gleichzeitig beim Tempern ein Anstieg in den absoluten PL-Intensitäten verzeichnet wird. Diese Beobachtungen scheinen in direktem Widerspruch zueinander zu stehen. Der Umstand, daß während des Temperns die Dotierung der (GaIn)(NAs)-Epischichten leicht ansteigt<sup>1</sup>, könnte hier eine Rolle spielen. Für geringe Anregungsdichten ( $\rho_{exc} < \text{Dotierlevel}$ ) zeigt die strahlende Rekombination dieselbe Dichteabhängigkeit wie die nichtstrahlende Störstellenrekombination. Je größer das Dotierlevel ist, desto stärker müßte die lineare Ladungsträgerdichteabhängigkeit der Intensität ins Gewicht fallen, d.h. der Exponent nähert sich weiter dem Wert 2 an. Für die Zukunft ist geplant, diesen Sachverhalt noch detaillierter zu untersuchen. Dabei muß v.a. die Datenpunktdichte erhöht werden, um eine höhere Aussagekraft zu erhalten.

## A.2 Zeitaufgelöste PLE an (GaIn)(NAs)-Quantenfilmen

Das Materialsystem (GaIn)(NAs) zeigt aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Unordnung, Lokalisierung und unterschiedlichen, nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen ein wesentlich komplexeres Verhalten als z.B. (GaIn)As oder Ga(NAs). Ein Beispiel dafür sind die einzelnen energetischen Übergänge, die in zahllosen Experimenten als Mehrfachlinienstruktur sichtbar werden und die sich dennoch häufig einer eindeutigen Zuordnung entziehen [Cho01, Che04]. In diesem Abschnitt soll mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzanregespektroskopie (tPLE) untersucht werden, ob zwischen den einzelnen Übergängen Relaxations- oder Transferprozesse stattfinden. Die Analyse dieser Prozesse würde Rückschlüsse auf die Natur der Übergänge gestatten.

---

<sup>1</sup>Während des Temperns wird beim Wachstum eingebauter Wasserstoff ausgetrieben. Dieser Wasserstoff bewirkt v.a. bei den p-dotierten Proben eine Passivierung der Akzeptoren.

Für die tPLE-Messungen wurde der OPO zur optischen Anregung verwendet (vgl. Abschnitt 3.2). Die Anregungsenergie kann somit manuell über die Resonanz der Übergänge verstimmt werden, während mittels der Streikkamera gleichzeitig die zeitaufgelöste PL detektiert wird. Die hier untersuchte Probe besteht aus 14 (GaIn)(NAs)-Quantenfilmen mit einer Dicke von  $d_{QW} \sim 8$  nm und wurde mittels MOVPE bei 525°C gewachsen. Die Quantenfilme enthalten jeweils 34 % Indium bzw. 0,5 % Stickstoff und sind von 170 nm dicken, spannungskompensierenden GaAs/Ga(PAs)/GaAs-Barrieren umgeben. Im Zuge der tPLE-Messung muß in der Detektion eine möglichst gute Unterdrückung des Laserstreulichts gewährleistet sein. Daher wurde ein doppelseitig poliertes (GaAs)-Substrat verwendet.

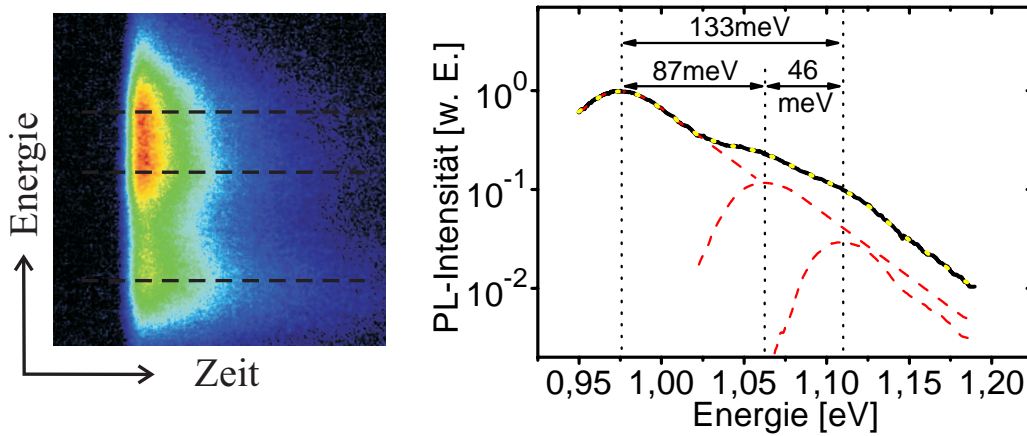


Abbildung A.4: Mehrfachstruktur in der PL eines mittels Ti:Saphir-Laser bei  $T = 290$  K angeregten (GaIn)(NAs)-Mehrfachquantenfilms ( $p_{exc} = 1,3 \text{ kW/cm}^2$ )  
Links - Streikkamerabild (Intensität in Falschfarben, gestrichelte Linien=PL-Maxima, nicht auf Wellenlängensensitivität korrigiert)  
Rechts - PL-Spektrum (schwarz), Einzelpeakanpassung (rot) und Gesamtfitt (gelb) (Erklärung siehe Text)

In Voruntersuchungen wurden die energetischen Abstände der verschiedenen Übergänge bei  $T = 290$  K analysiert. Exemplarisch ist in Abbildung A.4 auf der linken Seite das Streikkamerabild für die Anregung mittels Ti:Saphir-Laser ( $\lambda_{exc} = 760$  nm) bei  $T = 290$  K gezeigt. Es sind deutlich drei unterschiedliche Signaturen auszumachen. Das zugehörige, zeitintegrierte PL-Spektrum ist in Abbildung A.4 rechts aufgetragen. Die Bestimmung der einzelnen Maxima basiert auf folgender Auswertung: Anhand des exponentiellen Ausläufers bei sehr hohen Energien ( $E > 1,15$  eV) wurde mittels der Boltzmannstatistik  $I \propto \exp(-\Delta E/kT)$  die charakteristische Ladungsträgertemperatur ermittelt ( $T = 406$  K). Die Boltzmannleichung wurde nun verwendet, um die Hochenergieseite des energetisch tiefsten Übergangs anzupassen. Die resultierende Kurve ist eine Kombination aus den Originaldaten ( $E < 1,00$  eV) und dem Boltzmannausläufer ( $E > 1,00$  eV). Wird das Spektrum des so extrahierten, ersten Übergangs vom Gesamtspektrum abgezogen, ergibt sich

eine Kurve, in der deutlich zwei weitere Signaturen zu erkennen sind. Durch mehrmalige Anwendung des oben geschilderten Verfahrens können die drei verschiedenen Übergänge von einander separiert werden<sup>1</sup>. Die extrahierten Einzelübergänge sind in Abbildung A.4 gestrichelt dargestellt.

Während das Signal bei 0,976 eV aufgrund der leicht kompressiven Verspannung ( $\Delta a/a = 4,4 \cdot 10^{-4}$ ) dem e1-hh1-Übergang zugeordnet werden kann, ist die Sachlage bei den energetisch höheren PL-Maxima nicht eindeutig. Eine Ursache könnten Fluktuationen in der Dicke und/oder der Zusammensetzung der Quantenfilme sein. Für eine Abweichung von  $\pm 0,5\%$  im Stickstoffgehalt variiert die Bandlücke um  $\pm(60 - 70)$  meV (vgl. Abbildung 2.4). Die unterschiedlichen Nächste-Nachbar-Konfigurationen des Stickstoffs, die zu einer „Feinaufspaltung“ der Bandlücke führen (siehe Kapitel 2.2), spielen an dieser Stelle wahrscheinlich keine Rolle. Der Abstand zwischen den Bändern der einzelnen Konfigurationen beträgt nur 20 - 30 meV [Kla01], wobei es unphysikalisch wäre anzunehmen, daß nur einige der Konfigurationen ein PL-Signal aufweisen. Mit größter Wahrscheinlichkeit werden die gefundenen Signaturen durch höhere Band-Band-Übergänge verursacht. Neben e2-hh2 und e1-lh1 sind auch die verbotenen Übergänge e1-hh2, e1-hh3 usw. denkbar [Cho01, Che04], da diese z.B. in leicht asymmetrischen Quantenfilmen aufgrund der Symmetriebrechung wieder erlaubt sind.

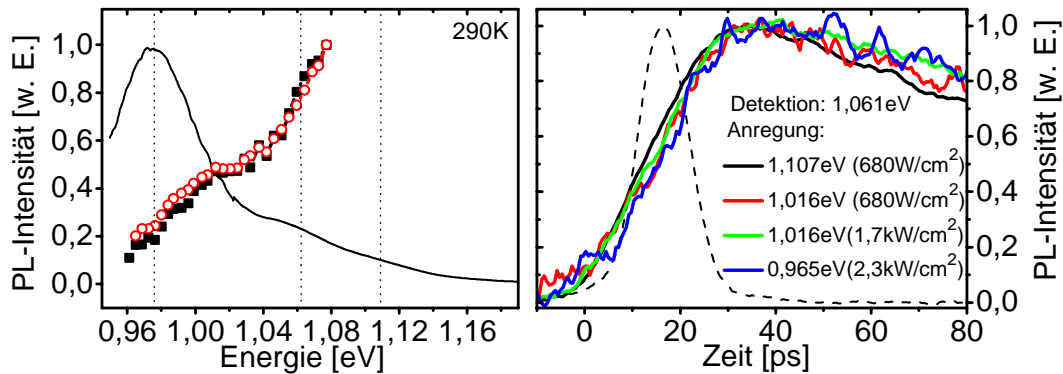


Abbildung A.5: Zeitaufgelöste PLE bei  $T = 290$  K

Links - spektral- und zeitintegrierte Gesamtintensität (■) und Anfangsintensität (○) in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ( $p_{exc} = 2 \text{ kW/cm}^2$ ). Zum Vergleich ist das PL-Spektrum aus Abbildung A.4 unterlegt.

Rechts - Emissionsdynamik für die Detektionsenergie 1,061 eV bei den OPO-Anregungsenergien 0,965 eV ( $2,3 \text{ kW/cm}^2$ ), 1,016 eV ( $680 \text{ W/cm}^2$  und  $1,7 \text{ kW/cm}^2$ ) bzw. 1,107 eV ( $680 \text{ W/cm}^2$ ). Gestrichelt: durch Laserpuls bestimmte Zeitauflösung.

<sup>1</sup>Es wurde explizit darauf geachtet, daß für alle Übergänge die gleiche Ladungsträgertemperatur ( $T = 406 \text{ K}$ ) zur Anpassung verwendet wird.

Um etwaige Relaxations- oder Transferprozesse zwischen den Übergängen diskutieren zu können, werden in Abbildung A.5 die zeitaufgelösten PLE-Daten für  $T = 290\text{ K}$  dargestellt. Auf der linken Seite sind noch einmal das PL-Spektrum aus Abbildung A.4 und zum Vergleich die durch zeitliche und spektrale Integration gewonnene Gesamtintensität (■) in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gezeigt. Es sind zwei unscharfe Absorptionskanten und ein konstantes Plateau ( $E \sim 1,2\text{ eV}$ ) zu erkennen, wobei der Verstimmungsbereich des OPO leider nicht ausreichte, um das Plateau des nächsthöheren Übergangs aufzulösen. Werden die Intensitäten der PL-Transienten für eine bestimmte Detektionszeit gegen die Anregungsenergie aufgetragen, so ergeben sich die zeitaufgelösten PLE-Verläufe. Exemplarisch ist die PLE-Kurve für den Zeitpunkt maximaler Intensität (○,  $t \sim 30\text{ ps}$ ) extrahiert worden und ebenfalls in Abbildung A.5 links dargestellt. Sie weicht gerade an den Absorptionskanten von der zeitgemittelten PLE-Kurve ab. Daher wird im nächsten Schritt die Emissionsdynamik an einer der Absorptionsflanken für verschiedenen Anregungsenergien verglichen.

Auf der rechten Seite von Abbildung A.5 sind die PL-Transienten für die Detektionsenergie  $E = 1,061\text{ eV}$  (zweiter PL-Übergang) dargestellt. Es wurde knapp oberhalb ( $E = 1,107\text{ eV}$ ), knapp unterhalb ( $E = 1,016\text{ eV}$ ) und weit unterhalb ( $E = 0,965\text{ eV}$ ) der Detektionsenergie angeregt. Dabei wurde durch Anpassung der Anregungsdichte an die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten explizit darauf geachtet, daß die erzeugte Ladungsträgerkonzentration nahezu konstant bleibt. Beim direkten Vergleich der Transienten ist kein signifikanter Unterschied im jeweiligen Anstiegsverhalten der PL-Intensität zu verzeichnen. Dies kann eigentlich nur bedeuten, daß die bei Raumtemperatur sehr effizienten Relaxationsprozesse innerhalb der Zeitauflösung des Experiments ( $\sim 15\text{ ps}$ ) für eine Fermiverteilung im System der gekoppelten Übergänge sorgen. Zum Vergleich ist neben den PL-Transienten das zeitliche Signal des Laserpulses gestrichelt eingezeichnet. Augenscheinlich ist die Pulsdauer mit der Anstiegszeit der Probenemission vergleichbar, was im hohen Temperaturbereich die Analyse der Relaxationsprozesse unmöglich macht.

Für tiefere Temperaturen sollten etwaige phononengebundene Transferprozesse aufgrund der geringeren Phononendichte auf langsameren Zeitskalen zu beobachten sein. Äquivalent zum Hochtemperaturfall sind in Abbildung A.6 auf der linken Seite die zeitintegrierten PL- und PLE-Daten für  $T = 10\text{ K}$  dargestellt. Sowohl die PL- als auch die PLE-Signale sind im Fall tiefer Temperaturen gegenüber den Raumtemperaturkurven um mehr als  $40\text{ meV}$  zu höheren Energien verschoben. Dies hat zur Folge, daß der interessante Spektralbereich höherer Subbandübergänge nun außerhalb des für den OPO zugänglichen Energiefensters liegt. Daher ist eine Untersuchung der anregungsenergieabhängigen PL-Transienten wie im Fall von  $T = 290\text{ K}$  an dieser Stelle nicht durchführbar. Als Aus-

blick sei erwähnt, daß für zukünftige Messungen der Meßaufbau sowohl mit einem neuen Streackamerasystem als auch mit einem neuen OPO ausgestattet wird. Damit sollten sich die zeitaufgelösten PLE-Experimente mit besserer Zeitauflösung ( $\sim 3$  ps) und innerhalb eines weiter zugänglichen Energiefensters durchführen lassen.

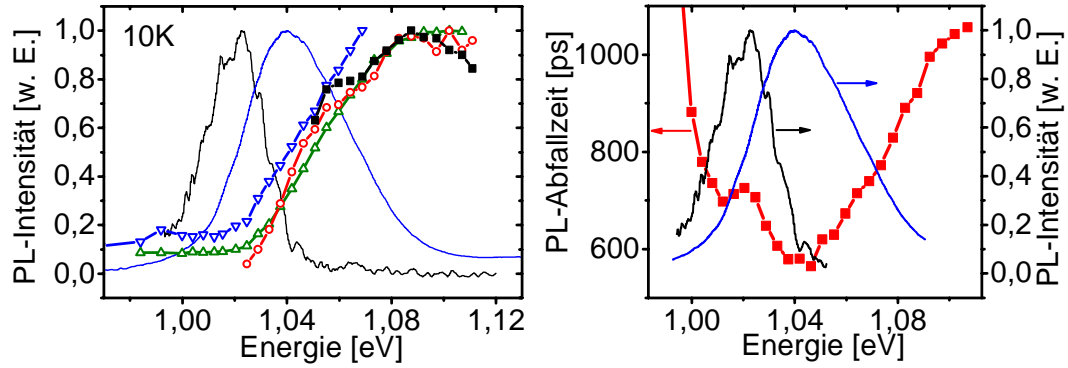


Abbildung A.6: Zeitaufgelöste PLE bei  $T = 10 \text{ K}$

Links - PLE für folgende Anregungsdichten:  $\rho_{exc} = 30 \text{ W/cm}^2$  (■),  $100 \text{ W/cm}^2$  (○),  $1 \text{ kW/cm}^2$  (△) und  $2,3 \text{ W/cm}^2$  (▽). Für  $\rho_{exc} = 30 \text{ W/cm}^2$  und  $2,3 \text{ kW/cm}^2$  sind zusätzlich die zeitintegrierten Spektren gezeigt (OPO: 1,069 eV)

Rechts - Abfallzeit der PL in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Zur Orientierung sind für  $\rho_{exc} = 30 \text{ W/cm}^2$  und  $2,3 \text{ kW/cm}^2$  die zeitintegrierten Spektren gezeigt (OPO: 1,069 eV)

In Abbildung A.6 ist neben den zeitintegrierten PL-Spektren für zwei verschiedene Dichten auch eine dichteabhängige Serie von PLE-Kurven gezeigt. Offensichtlich schiebt die zum e1-hh1-Übergang gehörende Absorptionskante bei höheren Dichten zu niedrigeren Energien, was durch Aufheiz- und Renormierungseffekte erklärbar ist. Die Position des PL-Maximums schiebt aufgrund des Phasenraumfüllens zu höheren Energien. Aus beiden Phänomenen resultiert eine deutliche Verringerung der Stokes-Verschiebung. Auf der rechten Seite von Abbildung A.6 sind die Abfallzeiten der spektral integrierten PL-Transienten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für  $T = 10 \text{ K}$  gezeigt. Nähert sich der Laser der Absorptionskante, wird  $\tau(E_{exc})$  deutlich kürzer, da das Abkühlen der gesamten Ladungsträgerverteilung, d.h. die thermische Relaxation aus höheren in niedrigere Zustände, an Einfluß verliert. Dagegen steigt die PL-Abfallzeit für  $E_{exc} < 1,04 \text{ eV}$  schnell auf Werte  $> 10 \text{ ns}$  an. Dieses Phänomen hat wiederum mit den lokalisierten Zuständen zu tun: Bei tiefen Temperaturen können die durch resonante, optische Anregung erzeugten Ladungsträger nur selten aus den lokalisierten Zuständen befreit werden, weshalb die PL-Transienten auf den für die Lokalisierung typischen Zeitskalen von mehreren Nanosekunden abfallen.



Obwohl die hier gezeigten Untersuchungen aufgrund der geringen Zeitauflösung und des nur eingeschränkt zugänglichen Energiefensters keine detailliertere Diskussion über die Struktur bzw. Natur der einzelnen, in der Photolumineszenz gefundenen Übergänge zulassen, könnte das angewandte Meßverfahren durchaus für zukünftige Materialanalysen relevant werden. Die zeitaufgelöste Photolumineszenzanregespektroskopie vereint die Vorteile der zeitaufgelösten PL-Messungen (Dynamik der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombination) mit der PLE (Absorptions- und Relaxationsverhalten) und sollte prinzipiell in der Lage sein, Transferprozesse zwischen energetisch unterschiedlichen Übergängen zu analysieren.

In der Literatur finden sich viele Arbeiten, in denen Halbleiterproben unabhängig sowohl mit TRPL als auch mit normaler cw-PLE untersucht wurden [Buy04b, Iza04]. Im hier vorgeschlagenen Ansatz können etwaige Relaxations- und Transfermechanismen durch die Korrelation bzw. Kopplung beider Meßverfahren auf einfache Art analysiert werden, und es läßt sich diskutieren, ob und wenn ja auf welchen Zeitskalen ein Energietransfer zwischen einzelnen Übergängen stattfindet. Es existieren auch Ansätze, die mit Hilfe der Anrege-Abfrage-Technik transiente Absorptionsspektren messen bzw. die zeitaufgelöste, photoinduzierte Intersubband-Absorption (PIA bzw. ISBA) untersuchen [Feh82, Due97]. Der Vorteil dieser Meßverfahren ist die gegenüber der Streakkamera verbesserte Zeitauflösung. Dagegen kann die Streakkamera die gesamte spektrale Emissionsdynamik in *einem* zweidimensionalen Falschfarbenbild aufnehmen und ist zudem bei Verwendung eines Pulpickers für verschiedenste Zeitskalen einsetzbar. Die Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz bei gleichzeitiger Variation der Anregungsenergien ist bisher nur für Fälle bekannt, bei denen exzitonische Übergänge resonant oder nichtresonant - d.h. mit zwei unterschiedlichen Laserwellenlängen - angeregt wurden [Nye05].

Für zukünftige Experimente muß allerdings darauf geachtet werden, daß das Spektrum der zu untersuchenden Probe im Energiefenster des verwendeten Kurzpulslasers liegt bzw. daß die Zeitskalen der Relaxation im Experiment zugänglich sind. Während die hier demonstrierten Messungen darauf basierten, die Anregungswellenlänge des verwendeten OPO manuell durchzustimmen, ist für die Zukunft die Entwicklung eines computergestützten, automatisierten Meßprogramms geplant, daß es erlaubt, die Anregungsenergie des Lasers per Schrittmotor kontinuierlich zu kontrollieren. Gleichzeitig soll durch die programminterne Ansteuerung der Streakkamera eine vollautomatische tPLE-Meßserie ermöglicht werden.



## B Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore (BODIPY<sup>®</sup>)

Im Rahmen einer erst jüngst begonnenen Kooperation mit dem Fachbereich Chemie (AK Bröring) sollen in diesem Kapitel zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen an speziellen, organischen Molekülverbindungen demonstriert werden. Abschnitt B.1 stellt die wichtigsten Eigenschaften der BODIPY<sup>®</sup>-Farbstoffklasse zusammen, wohingegen Abschnitt B.2 die Ergebnisse zu den TRPL-Untersuchungen der optischen Eigenschaften von auf dem Fluoreszenzmarker BODIPY<sup>®</sup> basierenden Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophoren behandelt. Die experimentellen Resultate werden jedoch nur in Ansätzen diskutiert, da die sehr komplexen Molekülstrukturen bis jetzt keine eindeutige Zuordnung von Struktur und optischen Eigenschaften zulassen und eine eingehendere Untersuchung erst für die Zukunft geplant ist.

### B.1 Motivation: BODIPY<sup>®</sup> als Fluoreszenzmarker

Das BODIPY<sup>®</sup>-Molekül wurde erstmalig 1968 synthetisiert [Tre68]. Es besteht in seiner Grundform aus zwei fünfgliedrigen, stickstoffhaltigen, aromatischen Ringen, die über eine CH-Gruppe miteinander verbunden sind<sup>1</sup> und deren N-Atome eine BF<sub>2</sub>-Gruppe koordinieren. In Abbildung B.1 ist der Aufbau der BODIPY<sup>®</sup>-Chromophore (4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen) schematisch dargestellt.

BODIPY<sup>®</sup>-Farbstoffe sind relativ klein, unpolar, elektrisch neutral und haben überragende Fluoreszenzeigenschaften. Sie besitzen einen hohen Auslöschungskoeffizienten, eine sehr hohe interne Quanteneffizienz, sind kaum sensitiv auf pH-Wert oder Polarität des Lösungsmittels und zeigen eine schmalbandige Fluoreszenz, deren Maximum je nach Substitutionsmuster im Bereich von  $\lambda \sim 500 \text{ nm} - 750 \text{ nm}$  variieren kann (siehe

<sup>1</sup>Dipyrrin=CH-Funktion verbindet zwei Pyrrol-Ringe

Pyrrol=stickstoffhaltiger, fünfgliedriger Heteroaromat (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N)

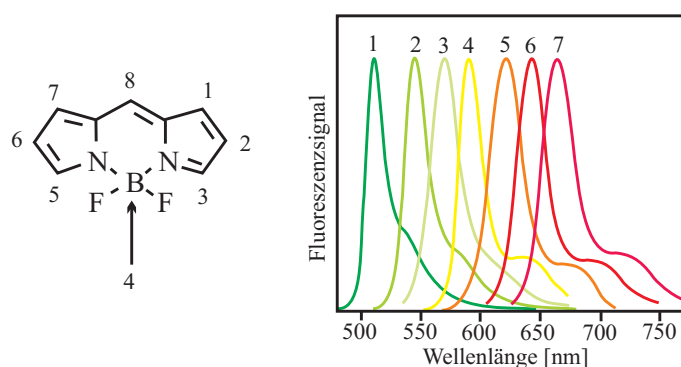


Abbildung B.1: Aufbau des BODIPY®-Grundkörpers und Fluoreszenzsignal verschiedener BODIPY®-Derivate (BODIPY FL (1), BODIPY R6G (2), BODIPY TMR (3), BODIPY 581/591 (4), BODIPY TR (5), BODIPY 630/650 (6) und BODIPY 650/665 (7) in Methanol). Aus [Inv05]

Abbildung B.1, [Inv05]). Deshalb wird BODIPY®-Farbstoffen inzwischen eine größere Bedeutung in Bezug auf fluoreszenzspektroskopische Anwendungen beigemessen als Fluorescein, Rhodamin oder Texas Red. Anwendungsgebiete sind u.a. die Strukturanalyse von gelösten Proteinen [Kar94], die DNA-Sequenzierung und vielseitige Fluoreszenz-Polarisationsexperimente [Ban00].

## B.2 Kristalline Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore

In der vorliegenden Arbeit wurden speziell Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore untersucht, die von R. Krüger im Rahmen seiner Diplomarbeit hergestellt wurden [Krü05]. Diese werden als neuartige Marker für den Einsatz in der Fluoreszenzmikroskopie auf der Basis der ursprünglichen BODIPY®-Grundkörper weiter entwickelt.

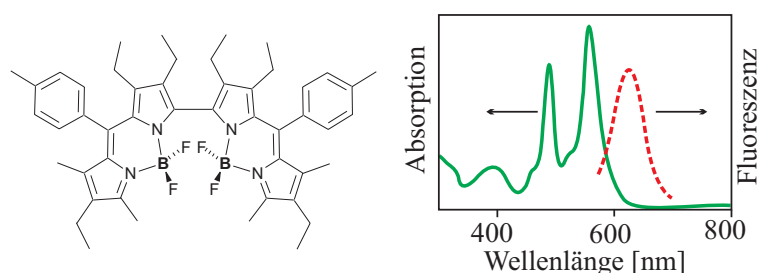


Abbildung B.2: Aufbau der zu untersuchenden Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore, Absorption und Fluoreszenzsignal einer vergleichbaren Struktur (gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [Krü05]).

Auf der linken Seite von Abbildung B.2 ist die Molekülstruktur eines Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophors (C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) zu sehen, d.h. zwei BODIPY®-Einheiten sind über eine

Pyrrol-Pyrrol-Bindung miteinander verbunden, wobei zusätzlich Aryl-Gruppen (aromatische Ringe als funktionelle Gruppen) in *meso*-Stellung (Ligand über C-Atom an Aromat gebunden) an den BODIPY®-Stammgruppen substituiert wurden. In Abbildung B.2 ist außerdem das Absorptionsspektrum von in Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gelösten Molekülen<sup>1</sup> sowie deren Fluoreszenz für die Anregung bei  $\lambda_{exc} = 561$  nm gezeigt. Das scharfe Absorptionsmaximum bei 490 nm stammt vom  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des BODIPY®-Grundkörpers, wohingegen die breite Struktur bei  $\lambda \sim 380$  nm dem seltener auftretenden  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang zugeschrieben wird [Kar94]. Für hohe BODIPY®-Konzentrationen wurden in der Absorption weitere Maxima bei 480 nm und 570 nm gefunden [Ber02]. Während das Signal bei 480 nm von der Exziton-Kopplung zweier übereinanderliegenden BODIPY®-Einheiten (Dimer  $D_I$  im Grundzustand) stammt, basiert die langwelligere Absorptionsbande auf Dimeren ( $D_{II}$ ) mit kollinear ausgerichtet der elektrischen Dipole der BODIPY®-Grundkörper. Die  $D_{II}$ -Dimere liefern ein deutliches Emissionssignal bei  $\lambda \sim 630$  nm (vgl. Abbildung B.2).

Für die TRPL-Messungen wurden durch langsames Herausdiffundieren des Lösungsmittels aus gesättigter Pentan-Lösung bei Raumtemperatur polykristalline Strukturen hergestellt. Diese werden bei Raumtemperatur mit frequenzverdoppeltem Licht des Ti:Saphir-Lasers ( $\lambda = 380$  nm, Pulsdauer 100 fs,  $\rho_{exc} \sim 1$  W/cm<sup>2</sup>) angeregt. Obwohl das Dipolmoment des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs entlang der Längsachse des BODIPY®-Grundkörpers orientiert und der Farbstoff aufgrund der starken Polarisationsanisotropie ideal für Fluoreszenz-Polarisationsmessungen geeignet ist, stehen für den  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang mehrere, planare Polarisationsrichtungen zur Verfügung [Kar94, Ber02]. Da bei der Messung der  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang resonant, optisch gepumpt wird, ist eine Abhängigkeit des Emissionssignals von der linearen Polarisationsrichtung des Laserlichts weder erwartet noch experimentell gefunden worden. Wird dagegen die Fluoreszenz polarisationsabhängig *detektiert*, so zeigt sich eine deutliche Veränderung der Signalstärke für verschiedene Polarisatorstellungen. In Abbildung B.3 sind auf der linken Seite die Emissionsspektren für die Polarisatorstellung maximaler bzw. minimaler PL-Intensität dargestellt, wobei auffällig ist, daß die beiden ausgezeichneten Polarisationsrichtungen senkrecht aufeinander stehen ( $\text{Pol}_{Max} = -163^\circ$  bzw.  $\text{Pol}_{Min} = +107^\circ$ ).

Offensichtlich sind die PL-Spektren der Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophorkristalle von zwei Signaturen geprägt und lassen sich exzellent durch zwei Gaußkurven annähern. Das Maximum bei ca. 660 nm ( $E_2$ ) wird dem  $D_{II}$ -Dimer zugeordnet, wobei anscheinend die wesentlich höhere Packungsdichte im Kristall zu einer zusätzlichen Rotverschiebung

<sup>1</sup>Die in Abbildung B.2 gezeigten Spektren wurden an einer Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Probe gemessen, die marginal von der hier zu untersuchenden Struktur abweicht. Da die optischen Eigenschaften der verschiedenen Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Proben sich untereinander nur geringfügig ändern, liefern die Spektren eine Aussage über den qualitativen Verlauf von Absorption und Fluoreszenz [Kru].

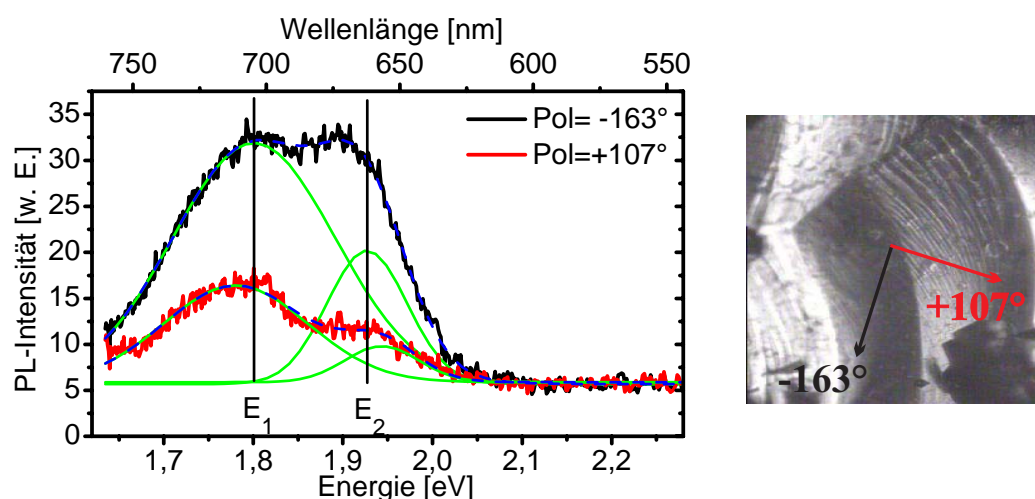


Abbildung B.3: Links - Polarisationsabhängige PL der auskristallisierten Fluorophore Bis(BF<sub>2</sub>)BDP mit zwei Gaußfunktionen (grün) gefittet (blau). Rechts - Orientierung der Polarisation auf der Probenoberfläche

führt. Über das zu längeren Wellenlängen verschobene, zweite PL-Maximum ( $E_1$ ) kann hier keine eindeutige Aussage getroffen werden. Allerdings läßt sich vermuten, daß ein durch räumliche Korrelation der Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore gebildeter, niederenergetischer Excimer-Übergang<sup>1</sup> die Ursache für die zweite PL-Linie ist [Dah02]. Daß in der Detektion der PL-Spektren überhaupt eine Polarisationsabhängigkeit der Emission gefunden wird, ist nur schwer zu verstehen. Dagegen spricht die resonante Anregung des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs, der bei den BODIPY®-Grundkörpern nur eine geringe Polarisationsanisotropie aufweist [Kar94]. Außerdem zeigen erste Röntgenstrukturanalysen einen orthogonalen Aufbau der Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore, wobei jeweils benachbarte Aryl- bzw. Dipyrringruppen senkrecht zueinander orientiert sind [Krü05]. Dadurch ist es unwahrscheinlich, daß die Anordnung der Moleküle innerhalb des ausgebildeten Kristalls durch eine einzige Vorzugsrichtung der linearen Polarisation bzw. des elektrischen Dipolmoments charakterisiert werden kann. Auf der rechten Seite von Abbildung B.3 ist zum Vergleich eine mikroskopische Aufnahme der Kristalloberfläche zusammen mit den ausgezeichneten Polarisationsachsen gezeigt. Anscheinend sind die an den Korngrenzen sichtbaren Terrassenstrukturen nicht mit den gefundenen Polarisationsachsen korreliert, so daß eine Erklärung des Phänomens an dieser Stelle ausbleiben muß.

Die beiden PL-Emissionsbanden zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Detektion (siehe Abbildung B.3). Das Verhältnis der Intensitäten  $E_1/E_2$  beträgt 3,6 ( $Pol_{Max} = -163^\circ$ ) bzw. 5,3 ( $Pol_{Min} = +107^\circ$ ), d.h. die  $E_2$ -Signatur wird deutlich stärker ausgelöscht als  $E_1$ . Dies wird noch einmal genauer mittels der PL-Transienten untersucht. Abbildung B.4 stellt auf der linken Seite die spektral integrier-

<sup>1</sup>Excimer (engl. *excited dimer*)=kurzlebiger, angeregter Zustand zweier gebundener Moleküle

ten Transienten für  $\text{Pol}_{\text{Max}} = -163^\circ$  bzw.  $\text{Pol}_{\text{Min}} = +107^\circ$  zusammen. Offensichtlich ist die Anfangsintensität der Emission bei „ausgelöschter“ Detektion sehr stark reduziert, während die PL-Abfallzeit mit 263 ps sogar etwas langsamer als bei  $\text{Pol}_{\text{Max}} = -163^\circ$  ( $\tau = 217$  ps) ist. Die Abfallzeiten sind generell schneller als die typische Lebensdauer von BODIPY®-Farbstoffen ( $\tau \sim 5$  ns, [Tle02, Qin05]), da im Kristall eine stärkere Kopplung der einzelnen Moleküle und damit eine höhere Dichte anregbarer Schwingungsmoden vorliegt. Werden die Transienten für beide Polarisationsrichtungen in Abhängigkeit von der spektralen Position aufgetragen, so wird deutlich, daß das hochenergetische Signal jeweils schneller abfällt ( $\tau \sim 160$  ps) als die  $E_1$ -Signatur ( $\tau \sim 270$  ps) und daß vor allem die Anfangsintensität der PL bei  $E_2$  eine stärkere Polarisationsabhängigkeit zeigt.

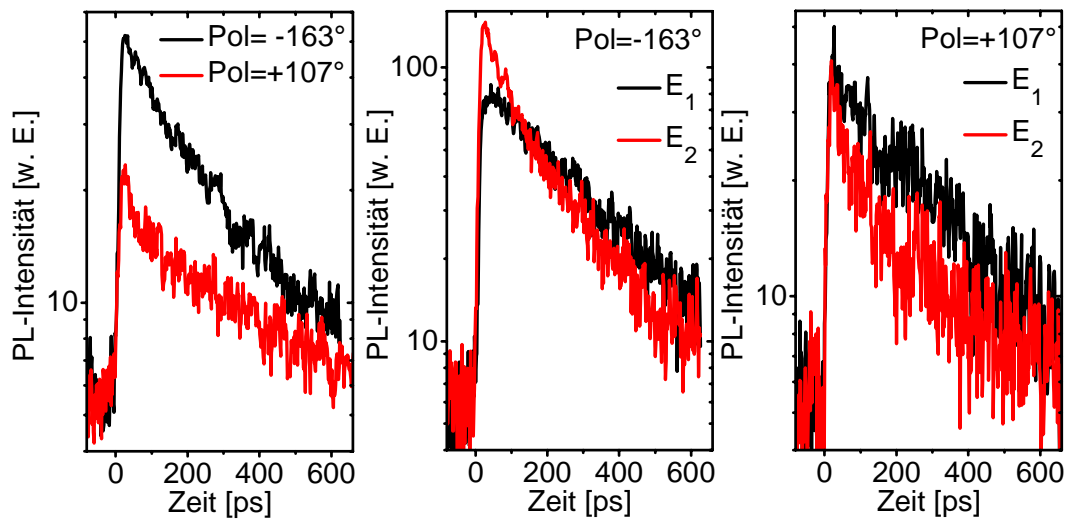


Abbildung B.4: Polarisationsabhängige Transienten für die Emission der auskristallisierten Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore. Spektral integriert (links) und abhängig von der Emissionsenergie für die Polarisationsrichtung  $\text{Pol} = -163^\circ$  (mitte) bzw.  $\text{Pol} = +107^\circ$  (rechts).

Gerade die unterschiedlichen Abfallzeiten könnten als Resultat eines vorliegenden FRET-Mechanismus gedeutet werden. Der FRET (eng. fluorescence resonant energy transfer) bzw. Förster-Transfer beruht auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Moleküle, wobei der in einen energetisch höheren Zustand angeregte Donor seine Energie auf das Akzeptor-Molekül überträgt. Dieser Transfer kann Zeiten im Bereich von wenigen ps dauern. Voraussetzung ist zum einen der Überlapp von Donor-Emissions- bzw. Akzeptor-Absorptionsbanden, und zum anderen die nötige räumliche Annäherung der Molekülorbitale. Dabei errechnet sich die Transferrate  $\kappa(R)$  aus:

$$\kappa(R) = \kappa_0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{B.1})$$

mit dem zugehörigen Försterradius  $R_0$  und der Exzitonenlebensdauer  $\kappa_0$ . Typische

Försterradien für BODIPY<sup>®</sup>-Farbstoffe liegen im Bereich von 50 - 60 Å [Kar94, Tle02]. Ob im vorliegenden Fall ein effizienter Förster-Transfer zwischen den optisch angeregten Zuständen der BODIPY<sup>®</sup>-Grundkörper und den Dimerzuständen der auskristallisierten Bis(BF<sub>2</sub>)BDP-Fluorophore besteht und ob die beobachteten Polarisationsabhängigkeiten dadurch eindeutig zugeordnet werden können, muß durch zukünftige, detailliertere Untersuchungen geklärt werden.

## C Phthalocyanin-Metallkomplexe (PcM)

In einer ebenfalls kürzlich begonnenen Kooperation mit dem AK Sundermeyer (FB Chemie) wird die zeitaufgelöste Photolumineszenz von Phthalocyaninen untersucht, die von W. Darwish hergestellt wurden. Phthalocyanine ( $\text{PcH}_2$ ) und ihre zugehörigen Metallkomplexe (PcM) sind seit ihrer Entdeckung Anfang des letzten Jahrhunderts intensiv untersucht worden. Als rein synthetische, organische Produkte wurden sie v.a. als stabile, lichtechte Farbpigmente für Lacke und Textilien eingesetzt (Absorptionsmaximum typischerweise zwischen 650 nm und 700 nm). Mittlerweile werden Phthalocyanine in Flüssigkristallen, in optischen Datenspeichern, in der photodynamischen Krebstherapie (PDT) und aufgrund ihrer nichtlinearen, optischen Eigenschaften auch als aktive Elemente in optischen Begrenzern verwendet. Ihre Redox Eigenschaften sind u.a. für Katalysatoren, Elektroden und elektrochrome Schaltungen interessant. Wichtigste Eigenschaft dieser chemischen Verbindungen ist jedoch ihre Photoleitfähigkeit, weshalb Phthalocyanine nicht nur für den Einsatz in organischen Solarzellen bevorzugt werden, sondern im Fall von Titanyl-Phthalocyaninen (Oxotitanium Phthalocyanin,  $\text{PcTiO}$ ) Selen seit den 1990er Jahren als Photoleiter im xerographischen Prozeß abgelöst haben.

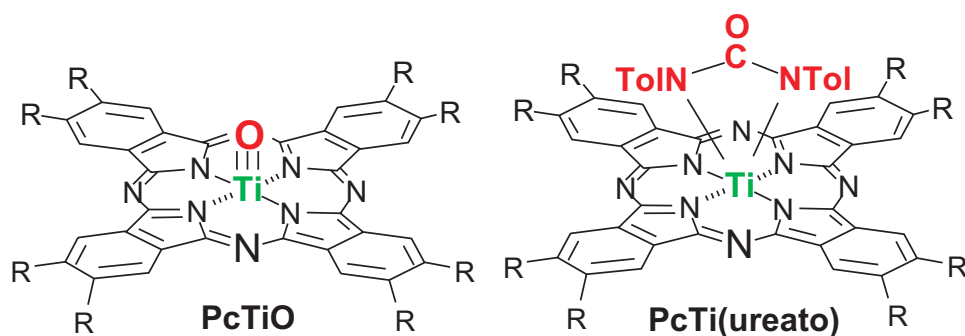


Abbildung C.1: Molekülstruktur der untersuchten Phthalocyanin-Metallkomplexe  $\text{PcTiO}$  bzw.  $\text{PcTi(ureato)}$ .

In Abbildung C.1 ist auf der linken Seite die Molekülstruktur von PcTiO dargestellt. Das Phthalocyanin-Grundgerüst bilden vier Isoindolin-Gruppen, die über Azabrücken (C-N=C) zu planaren Heteroaromaten verbunden und durch ein konjugiertes, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem gekennzeichnet sind [Kad03]. Zusätzlich zeigt Abbildung C.1 die Molekülstruktur vom Ditolylureato-Titanium-Phthalocyanin, PcTi(ureato), einem modifizierten Phthalocyanin. Das Sauerstoffatom des zentralen TiO-Metallkomplexes wurde hierbei durch eine auf natürlichem Harnstoff (*urea*) basierende, dianionische Baugruppe ausgetauscht. Ziel der Modifikation ist die Verbesserung der optischen Eigenschaften, insbesondere der Photoleitfähigkeit.

Zum Vergleich werden beide Phthalocyanine fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Speziell kommt für die Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz der Ti:Saphir-Laser zur Anwendung, wobei wie in Anhang B auch hier das Anregelicht frequenzverdoppelt wurde ( $\lambda = 380\text{ nm}$ ,  $\rho_{exc} \sim 120\text{ W/cm}^2$ ). Die chemischen Verbindungen wurden jeweils in Chlornaphtalin gelöst und mikrofiltriert. Bei beiden wurde eine Konzentration von  $10^{-3}\text{ mol/l}$  gemessen. Voruntersuchungen an diesen Phthalocyaninen haben gezeigt, daß nur die Intensität der PL-Spektren und der Transienten konzentrationsabhängig ist, nicht aber deren qualitativer Verlauf.

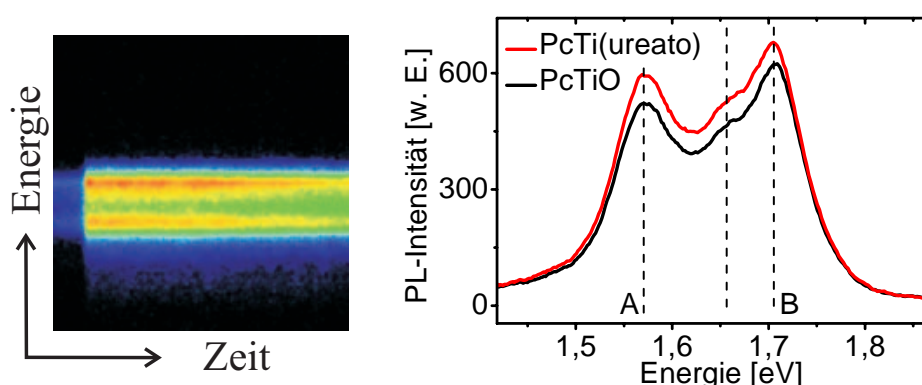


Abbildung C.2: Vergleich der Photolumineszenz-Daten von gelöstem PcTiO und PcTi(ureato) bei  $T = 290\text{ K}$  und  $\rho_{exc} \sim 120\text{ W/cm}^2$   
 Links - Strekkamerabild für PcTiO (Intensität in Falschfarben)  
 Rechts - Zeitintegrierte PL beider Phthalocyanine

Auf der linken Seite von Abbildung C.2 ist ein typisches Strekkamerabild für die Raumtemperaturmessungen an PcTiO gezeigt. Die zugehörigen, zeitintegrierten PL-Spektren sind auf der rechten Seite für PcTiO und PcTi(ureato) dargestellt. In beiden Spektren finden sich mehrere Maxima, von denen die zwei ausgeprägtesten mit A bzw. B gekennzeichnet sind. Äquivalente PL-Spektren wurden auch für andere Phthalocyanin-Derivate gefunden [Che02]. Obwohl die genaue elektronische Konfiguration bzw. Zuordnung der energetischen Übergänge nicht bekannt ist, muß dennoch geschlußfolgert werden, daß



die bei beiden Phthalocyaninen gefundenen Emissionsbanden durch das Phthalocyanin-Grundgerüst hervorgerufen werden. Andernfalls müßte sich die relative Stärke oder die energetische Lage der einzelnen Signaturen ändern. Darüberhinaus scheint - ganz im Gegensatz zur Zielstellung - im Fall von PcTi(ureato) eine schlechtere Photoleitfähigkeit vorzuliegen als bei PcTiO. Diese Aussage basiert auf dem Umstand, daß der strahlenden Übergang eines Elektrons vom angeregten LUMO-S<sub>1</sub>-Zustand zum HOMO-S<sub>0</sub>-Grundzustand einen Konkurrenzprozeß zur Photoleitung darstellt. Zeigt der organische Photoleiter eine verbesserte Fluoreszenz bzw. Photolumineszenz, so spricht dies für eine schlechtere Photoleitfähigkeit.

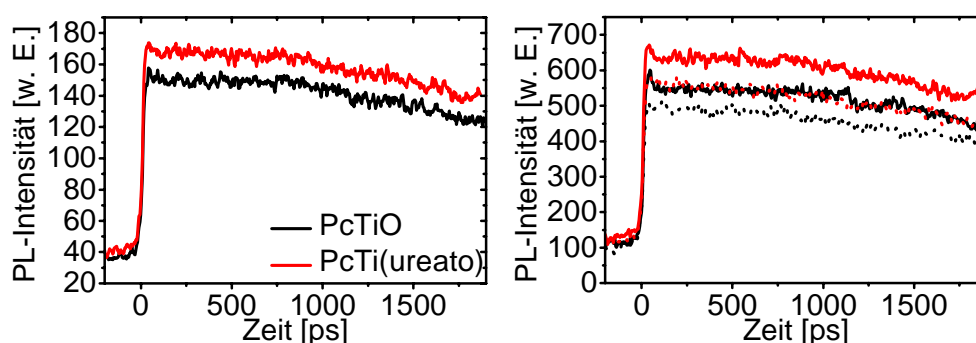


Abbildung C.3: Links - Spektral integrierte PL-Transienten für PcTiO und PcTi(ureato)  
Rechts - Transienter PL-Abfall bei den Energien  $E(A) = 1,57 \text{ eV}$  (punktiert) und  $E(B) = 1,705 \text{ eV}$  (durchgezogen)

Um die Emissionsdynamik der Phthalocyanine zu diskutieren, sind in Abbildung C.3 die spektral integrierten PL-Transienten dargestellt. Beide Proben weisen ein ungewöhnliches zeitliches Abfallverhalten der PL-Intensität auf. Während der ersten ca. 750 ps bleibt die Signalstärke nahezu unverändert, um dann mit einer Zeitkonstante von  $\tau \sim 3,9 \text{ ns}$  abzufallen. Die Lebensdauer ist vergleichbar mit anderen experimentellen Ergebnissen zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie (4 ns - 6 ns, [Gun01]) und bestätigt das Potential der Phthalocyanine auch für den medizinischen und biophysikalischen Bereich, z.B. in bildgebenden Verfahren, bei denen lebende Organismen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie auf ns-Zeitskalen untersucht werden. Für die konstante PL-Intensität im ersten Zeitabschnitt läßt sich zu diesem Zeitpunkt noch keine erklärende Ursache finden.

Für die in Abbildung C.2 markierten Übergangsenergien wurde die spektral aufgelöste Emissionsdynamik beider Phthalocyanin-Metallkomplexe in Abbildung C.3 auf der rechten Seite dargestellt. Bis auf die PL-Intensität ist der qualitative Verlauf der PL-Abfallkurven weder von der Art des Metallkomplexes noch von der Detektionsenergie abhängig. Dies verdeutlicht noch einmal, daß die grundlegenden, optischen Eigenschaften (Absorption, Emissionsdynamik) der untersuchten, chemischen Verbindungen vorrangig vom Phthalocyanin-Grundgerüst vorgegeben sind.

Aufgrund des ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems besitzen die Phthalocyanine sehr starke, nichtlineare optische Eigenschaften. Es wäre für zukünftige Untersuchungen höchst interessant, die Fähigkeit zur optischen Begrenzung, ein wesentliches Charakteristikum der Phthalocyanine, spektroskopisch zu analysieren. Bei der optischen Begrenzung erhöht sich für zunehmende Anregungsdichten der Auslöschungskoeffizient, so daß die durch das Material transmittierte Lichtleistung auf einen kritischen Maximalwert begrenzt wird. Experimente zur optischen Begrenzung zeigen typische Flußdichten von  $> 100 \text{ mJ/cm}^2$  [Gan05], bei denen der Transmissionskoeffizient sich asymptotisch einem minimalen Sättigungswert annähert. Dabei wird im allgemeinen ein Nd:YAG-Laser mit einer Pulsdauer von  $\Delta t_{\text{Puls}} \sim 7 \text{ ns}$  zur Anregung verwendet, so daß die für den Begrenzungsprozeß ausschlaggebende Pulsspitzenleistung im Bereich von  $10\text{-}20 \text{ GW/cm}^2$  liegt. Die Energie pro Puls ist im vorliegenden Fall bei der Verwendung des Ti:Saphir-Lasers zwar deutlich kleiner ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ ), aber durch die kurzen Pulse (Pulsdauer  $\sim 80 \text{ fs}$ ) kann dies wieder kompensiert werden. Die Pulsspitzenleistungen erreichen auch hier Werte um  $20 \text{ GW/cm}^2$ , wodurch eine Messung der optischen Begrenzung im Rahmen des in Abbildung 3.1 beschriebenen, experimentellen Aufbaus möglich sein sollte.

# Abbildungsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Metastabilität im Phasendiagramm . . . . .   | 4  |
| 2.2 | Kultbild: Energielücke gegen Gitterkonstante . . . . .   | 6  |
| 2.3 | Band-Anticrossing-Modell für Ga(NAs) . . . . .   | 8  |
| 2.4 | Bandlücke von (GaIn)(NAs) in Abhängigkeit von In- und N-Konzentration  | 11 |
| 2.5 | Leitungsbandstruktur von (GaIn)(NAs): Ergebnisse aus Superzellrech-<br>nungen . . . . .  | 15 |
| 2.6 | Dihydrogen-Komplexe in Ga(NAs) . . . . .   | 17 |
| 3.1 | Experimenteller Aufbau für TRPL-Messungen . . . . .  | 22 |
| 3.2 | Streakkamera: Aufbau und Funktionsweise . . . . .  | 23 |
| 3.3 | Typisches Streakkamerabild . . . . .   | 24 |
| 3.4 | Relevante Korrekturen bei der Auswertung der Streakkamerabilder . . . .  | 25 |
| 4.1 | (GaIn)As - Temperaturabhängige PL-Spektren . . . . .   | 28 |
| 4.2 | (GaIn)As - Temperaturabhängige PL-Transienten . . . . .  | 29 |
| 4.3 | (GaIn)As - Anregungsdichteabhängige PL . . . . .   | 30 |
| 4.4 | Streakkamerabilder von (GaIn)As und Ga(NAs) . . . . .  | 31 |
| 4.5 | Ga(NAs) - Anregungsdichteabhängige PL . . . . .  | 32 |
| 4.6 | Ga(NAs) - Temperaturabhängige PL . . . . .   | 32 |
| 5.1 | Monte-Carlo-Simulation für Exponential- bzw. Gauß-Zustandsverteilung   | 38 |
| 5.2 | Vergleich der TRPL-Daten von Ratengleichungsmodell und Experiment .  | 42 |
| 5.3 | Zeitaufgelöste PL-Intensität, Position des PL-Maximums und Linienbrei-<br>te für die getemperte (GaIn)(NAs)-Probe . . . . .              | 43 |
| 5.4 | Dichteabhängige Transienten und energieabhängige Abfallzeiten der ge-<br>temperten Probe . . . . .                                       | 45 |
| 5.5 | PL-Spektren für die getemperten und/oder hydrogenierten Proben ( $T =$<br>$10\text{ K}$ , $\rho_{exc} \sim 14\text{ W/cm}^2$ ) . . . . . | 46 |
| 5.6 | Stokes-Verschiebung und PL-Linienbreite in Abhängigkeit von der Tem-<br>peratur . . . . .  | 48 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.7  | PL-Transienten für Proben O, A und AH in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .   | 50 |
| 5.8  | Phänomenologisches Modell: Schneller Einfang in tiefe Störstellen . . . .  | 51 |
| 5.9  | Integrierte PL-Intensität, Anfangssignal und KMC-Simulation der Temperaturabhängigkeit . . . . .   | 53 |
| 5.10 | Zeitaufgelöste Position des PL-Maximums in Abhängigkeit von T . . . .  | 56 |
| 6.1  | Zeitintegrierte PL-Spektren der unbehandelten bzw. getemperten Proben in Abhängigkeit von der Dotierung bei $p_{exc} = 130 \text{ W/cm}^2$ und $3,8 \text{ kW/cm}^2$                   | 60 |
| 6.2  | Integrierte PL-Intensität und Position des PL-Maximums für die Dotierungsserie . . . . .   | 60 |
| 6.3  | Spektral integrierte PL-Transienten der unbehandelten bzw. getemperten Proben in Abhängigkeit von der Dotierung bei $p_{exc} = 130 \text{ W/cm}^2$ und $3,8 \text{ kW/cm}^2$ . . . . . | 61 |
| 6.4  | Anfangsintensität und PL-Abfallzeit für die Dotierungsserie . . . . .  | 62 |
| 6.5  | PL-Anfangsintensität und Abfallzeit in Abhängigkeit von der Anregungsdauer . . . . .   | 64 |
| 7.1  | Schematischer Überblick über mögliche Typ-I/II-Übergänge . . . . .   | 66 |
| 7.2  | Überblick über TRPL-Messungen an (GaIn)As/Ga(NAs) . . . . .  | 68 |
| 7.3  | Ladungsträgerdichteabhängige PL-Spektren und PL-Transienten . . . . .  | 70 |
| 7.4  | Abfallzeit $\tau_{PL}$ in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte . . . . .   | 71 |
| 7.5  | Temperaturabhängige Transienten . . . . .  | 72 |
| 7.6  | PL und PR in Abhängigkeit von der Temperatur für $x = 1,25 \%$ -Probe . .  | 73 |
| 7.7  | Vergleich von PR, TRPL und Theorie . . . . .   | 81 |
| 7.8  | Schematische Bandstruktur für $x = 0,87 \%$ und $1,16 \%$ . . . . .  | 82 |
| 7.9  | Berechnung der ladungsträgerdichteabhängigen PL-Intensität und PL-Zerfallszeit . . . . .   | 83 |
| 7.10 | Zeitintegrierte Position des PL-Maximums in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .  | 86 |
| 7.11 | Temperatur- und zeitabhängige PL-Spektren für (GaIn)As/Ga(NAs) ( $x = 0,72 \%$ ) . . . . .   | 87 |
| A.1  | Ladungsträgerdichteabhängige PL für eine nominell undotierte (GaIn)(NAs)-Epischicht . . . . .  | 97 |
| A.2  | Anregungsdichteabhängige Anfangsintensität und integrierte Intensität für die dotierten (GaIn)(NAs)-Epischichten . . . . .   | 97 |
| A.3  | Steigung der anregungsdichteabhängigen PL-Intensität für verschiedene Leistungsdichten . . . . .   | 98 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| A.4 | Mehrfachstruktur in der PL eines bei $T = 290\text{ K}$ angeregten (GaIn)(NAs)-<br>Mehrfachquantenfilms . . . . .  | 100 |
| A.5 | Zeitaufgelöste PLE bei $T = 290\text{ K}$ . . . . .  | 101 |
| A.6 | Zeitaufgelöste PLE bei $T = 10\text{ K}$ . . . . .   | 103 |
| B.1 | Aufbau und Fluoreszenzsignal von BODIPY <sup>®</sup> . . . . .   | 106 |
| B.2 | Aufbau der zu untersuchenden Bis(BF <sub>2</sub> )BDP-Fluorophore, Absorption<br>und Fluoreszenzsignal einer vergleichbaren Struktur (gelöst in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>[Krü05]). . . . . | 106 |
| B.3 | Polarisationsabhängige PL der auskristallisierten Bis(BF <sub>2</sub> )BDP-<br>Fluorophore . . . . .   | 108 |
| B.4 | Polarisationsabhängige PL-Transienten der auskristallisierten<br>Bis(BF <sub>2</sub> )BDP-Fluorophore . . . . .  | 109 |
| C.1 | Struktur der untersuchten Phthalocyanin-Metallkomplexe . . . . .   | 111 |
| C.2 | Erste Ergebnisse des Fluoreszenzvergleichs . . . . .   | 112 |
| C.3 | PL-Transienten von PcTiO und PcTi(ureato) . . . . .  | 113 |



# Literaturverzeichnis

- [Alb02] M. ALBRECHT, V. GRILLO, T. REMMELE, H. P. STRUNK, A. Y. EGOROV, G. DUMITRAS, H. RIECHERT, A. KASCHNER, R. HEITZ und A. HOFFMANN. *Appl. Phys. Lett.*, **81**: 2719, 2002.
- [Ale04] D. ALEXANDROPOULOS und M. J. ADAMS. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: S3345, 2004.
- [Bal98] N. BALKAN (Herausgeber). *Hot electrons in semiconductors - physics and devices*. Clarendon Press, Oxford, 1998.
- [Ban00] P. BANKS, M. GOSSELIN und L. PRYSTAY. *J. Biomol. Screen.*, **5**: 329, 2000.
- [Bar78] S. BARANOVSKII und A. EFROS. *Sov. Phys. Semicond.*, **12**: 1328, 1978.
- [Bar97] S. D. BARANOVSKII, T. FABER, F. HENSEL und P. THOMAS. *J. Phys. C: Cond. Matter*, **9**: 2699, 1997.
- [Bar98] S. D. BARANOVSKII, R. EICHMANN und P. THOMAS. *Phys. Rev. B*, **58**: 13081, 1998.
- [Bel96] L. BELLAICHE, S.-H. WEI und A. ZUNGER. *Phys. Rev. B*, **54**: 17568, 1996.
- [Ber02] F. BERGSTRÖM, I. MIKHAYLOV, P. HÄGGLÖF, R. WORTMANN, T. NY und L. B.-Å. JOHANSSON. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 196, 2002.
- [Bon02] A. A. BONAPASTA, F. FILIPPONE, P. GIANNOZZI, M. CAPIZZI und A. POLIMENI. *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 216401, 2002.
- [Bon03] A. A. BONAPASTA, F. FILIPPONE und P. GIANNOZZI. *Phys. Rev. B*, **68**: 115202, 2003.
- [Buy04a] I. A. BUYANOVA und W. M. CHEN. *Physics and applications of dilute nitrides*. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices. Taylor and Francis, New York, 2004.
- [Buy04b] I. A. BUYANOVA, M. IZADIFARD, I. G. IVANOV, J. BIRCH, W. M. CHEN, M. FELICI, A. POLIMENI, M. CAPIZZI, Y. G. HONG, H. P. XIN und C. W. TU. *Phys. Rev. B*, **70**: 245215, 2004.
- [Cal04] S. CALVEZ, J.-M. HOPKINS, S. A. SMITH, A. H. CLARK, R. MACALUSO, H. D. SUN, M. D. DAWSON, T. JOUHTI, M. PESSA, K. GUNDOGDU, K. C. HALL und T. F. BOGGESS. *J. Cryst. Growth*, **268**: 457, 2004.

- [Cha00] P. C. CHANG, A. G. BACA, N. Y. LI, X. M. XIE, H. Q. HOU und E. ARMOUR. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 2262, 2000.
- [Che02] Y. CHEN, L. R. SUBRAMANIAN, M. FUJITSUKA, O. ITO, S. O'FLAHERTY, W. J. BLAU, T. SCHNEIDER, D. DINI und M. HANACK. *Chem. Eur. J.*, **8**: 4248, 2002.
- [Che04] T. H. CHEN, Y. S. HUANG, D. Y. LIN und K. K. TIONG. *J. Appl. Phys.*, **96**: 6298, 2004.
- [Cho94] W. W. CHOW, S. W. KOCH und M. SARGENT III. *Semiconductor - laser physics*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [Cho99] W. W. CHOW und S. W. KOCH. *Semiconductor - laser fundamentals*. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [Cho01] S. A. CHOULIS, B. A. WEINSTEIN, T. J. C. HOSEA, M. KAMAL-SAAD, E. P. O'REILLY, A. R. ADAMS und W. STOLZ. *phys. stat. sol. (b)*, **223**: 151, 2001.
- [Cia05a] G. CIATTO, F. BOSCHERINI, A. A. BONAPASTA, F. FILIPPONE, A. POLIMENI und M. CAPIZZI. *Phys. Rev. B*, **7**: 201301, 2005.
- [Cia05b] G. CIATTO, H. RENEVIER, M. G. PROIETTI, A. POLIMENI, M. CAPIZZI, S. MOBILIO und F. BOSCHERINI. *Phys. Rev. B*, **72**: 085322, 2005.
- [Dah02] M. DAHIM, N. K. MIZUNO, X.-M. LI, W. E. MOMSEN, M. M. MOMSEN und H. L. BROCKMAN. *Biophys. J.*, **83**: 1511, 2002.
- [Don03] G. P. DONATI, R. KASPI und K. J. MALLOY. *J. Appl. Phys.*, **94**: 5814, 2003.
- [Du05] M.-H. DU, S. LIMPIJUMNONG und S. B. ZHANG. *Phys. Rev. B*, **72**: 073202, 2005.
- [Due97] R. DUER, I. SHTRICHMAN, D. GERSHONI und E. EHRENFREUND. *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 3919, 1997.
- [Efr75] A. EFROS und B. SHKLOVSKII. *J. Phys. C*, **8**: L49, 1975.
- [Ego03] A. Y. EGOROV, V. A. ODNOLUDOV, V. V. MAMUTIN, A. E. ZHUKOV, A. F. TSATSUL'NIKOV, N. V. KRYZHANOVSKAYA, V. M. USTINOV, Y. HONG und C. TU. *J. Cryst. Growth*, **251**: 417, 2003.
- [Ell99] C. ELLMERS. Dissertation, Univ. Marburg, 1999.
- [Feh82] G. W. FEHRENBACH, W. SCHÄFER, J. TREUSCH und R. G. ULBRICH. *Phys. Rev. Lett.*, **49**: 1281, 1982.
- [Feh02] R. FEHSE, S. TOMIĆ, A. ADAMS, S. SWEENEY, E. O'REILLY, A. ANDREEV und H. RIECHERT. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8**: 801, 2002.
- [Fel87] J. FELDMANN, G. PETER, E. O. GÖBEL, P. DAWSON, K. MOORE, C. FOXON und R. J. ELLIOTT. *Phys. Rev. Lett.*, **59**: 2337, 1987.



- [Fio04] A. FIORE, M. ROSSETTI, B. ALLOING, C. PARANTHOEN, J. X. CHEN, L. GEELHAAR und H. RIECHERT. *Phys. Rev. B*, **70**: 205311, 2004.
- [Fow05] W. B. FOWLER, K. R. MARTIN, K. WASHER und M. STAVOLA. *Phys. Rev. B*, **72**: 035208, 2005.
- [Gal05] M. GALLUPPI, L. GEELHAAR und H. RIECHERT. *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 131925, 2005.
- [Gan05] Q. GAN, S. LI, F. MORLET-SAVARY, S. WANG, S. SHEN, H. XU und G. YANG. *Optics Express*, **13**: 5424, 2005.
- [Gee79] C. M. GEE und M. KASTNER. *Phys. Rev. Lett.*, **42**: 1765, 1979.
- [Gei98] J. F. GEISZ, D. J. FRIEDMAN, J. M. OLSON, S. R. KURTZ und B. M. KEYES. *J. Cryst. Growth*, **195**: 401, 1998.
- [Gei02] J. F. GEISZ und D. J. FRIEDMAN. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**: 769, 2002.
- [Gir97a] A. GIRNDT. Dissertation, Univ. Marburg, 1997.
- [Gir97b] A. GIRNDT, F. JAHNKE, A. KNORR, S. W. KOCH und W. W. CHOW. *phys. stat. sol. (b)*, **202**: 725, 1997.
- [God05] L. L. GODDARD, S. R. BANK, M. A. WISTEY, H. B. YUEN, Z. RAO und J. J. S. HARRIS. *J. Appl. Phys.*, **97**: 083101, 2005.
- [Gol98] L. E. GOLUB, S. V. IVANOV, E. L. IVCHENKO, T. V. SHUBINA, A. A. TOROPOV, J. P. BERGMAN, G. R. POZINA, B. MONEMAR und M. WILLANDER. *phys. stat. sol. (b)*, **205**: 203, 1998.
- [Gou89] C. GOURDON und P. LAVALLARD. *phys. stat. sol. (b)*, **153**: 641, 1989.
- [Gre00] L. GRENOUILLET, C. BRU-CHEVALLIER, G. GUILLOT, P. GILET, P. DUVAUT, C. VANNUFFEL, A. MILLION und A. CHENEVAS-PAULE. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 2241, 2000.
- [Grü04a] H. GRÜNING. Dissertation, Univ. Marburg, 2004.
- [Grü04b] H. GRÜNING, K. KOHARY, S. D. BARANOVSKII, O. RUBEL, P. KLAR, A. RAMAKRISHNAN, G. EBBINGHAUS, P. THOMAS, W. HEIMBRODT, W. STOLZ und W. W. RÜHLE. *phys. stat. sol. (c)*, **1**: 109, 2004.
- [Gun01] S. L. GUNDY, W. V. DER PUTTEN, A. SHEARER, A. G. RYDER und M. BALL. *Proc. SPIE*, **4432**: 299, 2001.
- [Had00] J. HADER, S. W. KOCH, J. V. MOLONEY und E. P. O'REILLY. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 3685, 2000.
- [Had02] J. HADER, A. ZAKHARIAN, J. MOLONEY, T. NELSON, W. SISKANINETZ, J. EHRET, K. HANTKE, M. HOFMANN und S. KOCH. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **14(6)**: 762–764, 2002.
- [Hai00] P. N. HAI, W. M. CHEN, I. A. BUYANOVA, H. P. XIN und C. W. TU. *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 1843, 2000.

- [Han05] Q. HAN, X. H. YANG, Z. C. NIU, H. Q. NI, Y. Q. XU, S. Y. ZHANG, Y. DU, L. H. PENG, H. ZHAO, C. Z. TONG, R. H. WU und Q. M. WANG. *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 111105, 2005.
- [Har89] W. A. HARRISON. *Electronic Structure and Properties of Solids*. Dover, New York, 1989.
- [Hau94] H. HAUG und S. W. KOCH. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, Singapore, 3. Auflage, 1994.
- [Hie03] A. HIERRO, J.-M. ULLOA, J.-M. CHAUVEAU, A. TRAMPERT, M.-A. PINAULT, E. TOURNIÉ, A. GUZMÁN, J. L. SÁNCHEZ-ROJAS und E. CALLEJA. *J. Appl. Phys.*, **94**: 2319, 2003.
- [Höh98] F. HÖHNSDORF, J. KOCH, C. AGERT und W. STOLZ. *J. Cryst. Growth*, **195**: 391–396, 1998.
- [Hoy05] W. HOYER, C. ELL, M. KIRA, S. W. KOCH, S. CHATTERJEE, S. MOSOR, G. KHITROVA, H. M. GIBBS und H. STOLZ. *Phys. Rev. B*, **72**: 075324, 2005.
- [Int03] R. INTARTAGLIA, T. TALIERCIO, P. VALVIN, B. GIL, T. BRETAGNON, P. LEFEBVRE, M.-A. PINAULT und E. TOURNIÉ. *Phys. Rev. B*, **68**: 235202, 2003.
- [Inv05] *Molecular Probes<sup>TM</sup> - invitrogen detection technologies*. 2005. Handbuch der Firma INVITROGEN<sup>TM</sup>.
- [Iza04] M. IZADIFARD, J. P. BERGMAN, I. VORONA, W. M. CHEN, I. A. BUYANOVA, A. UTSUMI, Y. FURUKAWA, S. MOON, A. WAKAHARA und H. YONEZU. *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 6347, 2004.
- [Jan02] A. JANOTTI, S. B. ZHANG, S.-H. WEI und C. G. V. DE WALLE. *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 086403, 2002.
- [Jon72] R. JONES und W. SCHAICH. *J. Phys. C*, **5**: 43, 1972.
- [Kad03] K. M. KADISH, K. M. SMITH und R. GUILARD (Herausgeber). *Phthalocyanines: Properties and Materials*, Band 17 von *The Porphyrin Handbook*. Academic Press, Amsterdam, 2003.
- [Kan66] E. O. KANE, Band 1 von *Semicon. Semimet.*, Seite 75. Academic Press, New York, 1966.
- [Kar94] J. KAROLIN, L. B.-A. JOHANSSON, L. STRANDBERG und T. NY. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 7801, 1994.
- [Kas01] A. KASCHNER, T. LÜTTGERT, H. BORN, A. HOFFMANN, A. Y. EGOROV und H. RIECHERT. *Appl. Phys. Lett.*, **78**: 1391, 2001.
- [Ken01] P. R. C. KENT und A. ZUNGER. *Phys. Rev. Lett.*, **86**(12): 2613–2616, 2001.
- [Kim02] Y.-S. KIM und K. J. CHANG. *Phys. Rev. B*, **66**: 073313, 2002.

- [Kir99] M. KIRA, F. JAHNKE, W. HOYER und S. W. KOCH. *Prog. Quantum Electron.*, **23**: 189, 1999.
- [Kit99] T. KITATANI, M. KONDOW, T. KIKAWA, Y. YAZAWA, M. OKAI und K. UOMI. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**: 5003, 1999.
- [Kla01] P. J. KLAR, H. GRÜNING, J. KOCH, S. SCHÄFER, K. VOLZ, W. STOLZ, W. HEIMBRODT, A. M. K. SAADI, A. LINDSAY und E. P. O'REILLY. *Phys. Rev. B*, **64**: 121203(R), 2001.
- [Kla03] P. J. KLAR, H. GRÜNING, M. GÜNGERICH, W. HEIMBRODT, J. KOCH, T. TORUNSKI, W. STOLZ, A. POLIMENI und M. CAPIZZI. *Phys. Rev. B*, **67**: 121206(R), 2003.
- [Klo01] E. KLOPP. Diplomarbeit, Univ. Marburg, 2001.
- [Koc02] J. KOCH. Dissertation, Univ. Marburg, 2002.
- [Kon96] M. KONDOW, K. UOMI, A. NIWA, T. KITATANI, S. WATAHIKI und Y. YAZAWA. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**: 1273–1275, 1996.
- [Kru] Persönliche Mitteilung von R. Krüger.
- [Krü05] R. KRÜGER. Diplomarbeit, Univ. Marburg, 2005.
- [Kur99] S. R. KURTZ, A. A. ALLERMAN, E. D. JONES, J. M. GEE, J. J. BANAS und B. E. HAMMONS. *Appl. Phys. Lett.*, **74**(5): 729–731, 1999.
- [Kur01] S. KURTZ, J. WEBB, L. GEDVILAS, D. FRIEDMAN, J. GEISZ und J. OLSON. *Appl. Phys. Lett.*, **78**(6): 748–750, 2001.
- [Kur02] S. R. KURTZ, N. A. MODINE, E. D. JONES, A. A. ALLERMAN und J. F. KLEM. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**: 843, 2002.
- [LB87] LANDOLT-BÖRNSTEIN. New Series III/22a. Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [Li01] W. LI, M. PESSA, T. AHLGREN und J. DEKKER. *Appl. Phys. Lett.*, **79**(17): 2850, 2001.
- [Lin99] A. LINDSAY und E. P. O'REILLY. *Solid State Comm.*, **112**: 443, 1999.
- [Liu90] X. LIU, M. E. PISTOL, L. SAMUELSON, S. SCHWETLICK und W. SEIFERT. *Appl. Phys. Lett.*, **56**: 1451, 1990.
- [Liv04] V. LIVERINI, S. SCHÖN, R. GRANGE, M. HAIML, S. C. ZELLER und U. KELLER. *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 4002, 2004.
- [Luo01] X. D. LUO, Z. Y. XU, W. K. GE, Z. PAN, L. H. LI und Y. W. LIN. *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 958, 2001.
- [Luo03] X. D. LUO, J. S. HUANG, Z. Y. XU, C. L. YANG, J. LIU, W. K. GE, Y. ZHANG, A. MASCARENHAS, H. P. XIN und C. W. TU. *Appl. Phys. Lett.*, **82**: 1697, 2003.

- [Mai00] R. A. MAIR, J. Y. LIN, H. X. JIANG, E. D. JONES, A. A. ALLERMAN und S. R. KURTZ. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 188, 2000.
- [Mai05] C. MAIN, J. M. MARSHALL und S. REYNOLDS. *J. Optoelectr. Adv. Mat.*, **7**: 107, 2005.
- [Mar00] J. M. MARSHALL. *Philos. Mag. Lett.*, **80**: 691, 2000.
- [Mat99] T. MATTILA, S.-H. WEI und A. ZUNGER. *Phys. Rev. B*, **60**: R11245, 1999.
- [Men94] A. T. MENEY, B. GONUL und E. P. O'REILLY. *Phys. Rev. B*, **50**: 10893, 1994.
- [Mil60] A. MILLER und E. ABRAHAMAS. *Phys. Rev.*, **120**: 745, 1960.
- [Mis04] J. MISIEWICZ, R. KUDRAWIEC, K. RYCZKO, G. SEK, A. FORCHEL, J. C. HARMAND, und M. HAMMAR. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: S3071, 2004.
- [Ng05] T. K. NG, H. S. DJIE, S. F. YOON und T. MEI. *J. Appl. Phys*, **97**: 013506, 2005.
- [Nom05] K. NOMURA, T. YAMADA, Y. IGUCHI, S. TAKAGISHI und M. NAKAYAMA. *J. Lumin.*, **112**: 146, 2005.
- [Nye05] E. E. NYEIN, U. HÖMMERICH, C. MUNASINGHE, A. J. STECKL und J. M. ZAVADA. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **866**: V3.5.1, 2005.
- [O'R99] E. P. O'REILLY und A. LINDSAY. *phys. stat. sol. (b)*, **216**: 131, 1999.
- [Pan01] Z. PAN, L. H. LI, Y. W. LIN, B. Q. SUN, D. S. JIANG und W. K. GE. *Appl. Phys. Lett.*, **78**: 2217, 2001.
- [Pau67] L. PAULING. *The Chemical Bond*. Chornell University Press, Ithaca, New York, 1967.
- [Pen05] C. S. PENG, H. F. LIU, J. KONTTINEN und M. PESSA. *J. Cryst. Growth*, **278**: 259, 2005.
- [Per99] J. D. PERKINS, A. MASCARENHAS, Y. ZHANG, J. F. GEISZ, D. J. FRIEDMAN, J. M. OLSON und S. R. KURTZ. *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 3312, 1999.
- [Pol02] A. POLIMENI, G. B. H. V. HÖGERSTHAL, M. BISSIRI, M. CAPIZZI, A. FROVA, M. FISCHER, M. REINHARDT und A. FORCHEL. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**: 797, 2002.
- [Pol04] A. POLIMENI, F. MASIA, A. VINATTIERI, G. B. H. V. HÖGERSTHAL und M. CAPIZZI. *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 2295, 2004.
- [Pot01] R. POTTER, N. BALKAN, X. MARIE, H. CARRÉRE, E. BEDEL und G. LACOSTE. *phys. stat. sol. (a)*, **187**: 623, 2001.
- [Pot04] R. J. POTTER und N. BALKAN. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: S3387, 2004.
- [Qin05] W. QIN, M. BARUAH, M. V. DER AUWERAER, F. C. D. SCHRYVER und N. BOENS. *J. Phys. Chem. A*, **109**: 7371, 2005.

- [Que85] M. QUESLATI, M. ZOUAGHI, M. E. PISTOL, L. SAMUELSON, H. G. GRIMMEISS und M. BALKANSKI. *Phys. Rev. B*, **32**: 8220, 1985.
- [Ram05] M. RAMSTEINER, G. MUSSLER, P. KLEINERT und K. H. PLOOG. *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 111907, 2005.
- [Rie00] H. RIECHERT, A. Y. EGOROV, D. LIVSHITS, B. BORCHERT und S. ILLEK. *Nanotechnology*, **11**(4): 201–205, 2000.
- [Ruba] Persönliche Mitteilung von O. Rubel.
- [Rubb] O. RUBEL, S. D. BARANOVSKII, K. HANTKE, W. W. RÜHLE, K. VOLZ und W. STOLZ. *Submitted to Phys. Rev. Lett.*.
- [Rub04] O. RUBEL, K. VOLZ, T. TORUNSKI, S. D. BARANOVSKII, F. GROSSE und W. STOLZ. *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 5908, 2004.
- [Rub05a] O. RUBEL, S. D. BARANOVSKII, K. HANTKE, J. D. HEBER, J. KOCH, P. THOMAS, J. M. MARSHALL, W. STOLZ und W. W. RÜHLE. *J. Optoelectr. Adv. Mat.*, **7**: 115, 2005.
- [Rub05b] O. RUBEL, M. GALLUPPI, S. D. BARANOVSKII, K. VOLZ, L. GEELHAAR, H. RIECHERT, P. THOMAS und W. STOLZ. *J. Appl. Phys.*, **98**: 063518, 2005.
- [Rub05c] O. RUBEL, K. VOLZ, T. TORUNSKI, S. D. BARANOVSKII, F. GROSSE und W. STOLZ. *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 049903, 2005.
- [Sch99] D. SCHLENKER, T. MIYAMOTO, Z. PAN, F. KOYAMA und K. IGA. *J. Cryst. Growth*, **196**: 67, 1999.
- [Sch05a] C. SCHLICHENMAIER. Dissertation, Univ. Marburg, 2005.
- [Sch05b] C. SCHLICHENMAIER, H. GRÜNING, A. THRÄNHARDT, P. J. KLAR, B. KUNERT, K. VOLZ, W. STOLZ, W. HEIMBRODT, T. MEIER und S. W. KOCH. *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 081903, 2005.
- [Sha99] W. SHAN, W. WALUKIEWICZ, J. AGER, E. HALLER, J. GEISZ, D. FRIEDMAN, J. OLSON und S. KURTZ. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(6): 1221–1224, 1999.
- [Sil82] M. SILVER, G. SCHÖNHERR und H. BÄSSLER. *Phys. Rev. Lett.*, **48**: 352, 1982.
- [Ska74] A. SKAL und B. SHKLOVSKII. *Sov. Phys.-Semicond.*, **8**: 1586, 1974.
- [Ski02] C. SKIERBISZEWSKI. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**: 803, 2002.
- [Sko86] M. S. SKOLNICK, P. R. TAPSTER, S. J. BASS, A. D. PITT, N. APSLEY und S. P. ALDRED. *Semicond. Sci. Technol.*, **1**: 29, 1986.
- [Str74] R. A. STREET, T. M. SEARLE und I. G. AUGUSTIN. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Taylor and Francis, London, 1974.
- [Str91] R. A. STREET. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

- [Str99] G. B. STRINGFELLOW. *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*. Academic Press, Boston, 1999.
- [Sue00] I. SUEMUNE, K. UESUGI und W. WALUKIEWICZ. *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 3021, 2000.
- [Sun02] B. Q. SUN, M. GAL, Q. GAO, H. H. TAN und C. JAGADISH. *Appl. Phys. Lett.*, **81**: 4368, 2002.
- [Swe98] S. SWEENEY, A. PHILLIPS, A. ADAMS, E. P. O'REILLY und P. THIJS. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **10**: 1076, 1998.
- [Sze81] S. M. SZE. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 2. Auflage, 1981.
- [Thr04] A. THRÄNHARDT, S. BECKER, C. SCHLICHENMAIER, I. KUZNETSOVA, T. MEIER, S. W. KOCH, J. HADER, J. V. MOLONEY und W. W. CHOW. *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 5526, 2004.
- [Tie80] T. TIEDJE und A. ROSE. *Sol. St. Comm.*, **37**: 49, 1980.
- [Tix05] S. TIXIER, S. E. WEBSTER, E. C. YOUNG, T. TIEDJE, S. FRANCOEUR, A. MASCARENHAS, P. WEI und F. SCHIETTEKATTE. *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 112113, 2005.
- [Tle02] D. TLEUGABULOVA, Z. ZHANG und J. D. BRENNAN. *J. Phys. Chem. B*, **106**: 13133, 2002.
- [Tom04] S. TOMIĆ, E. P. O'REILLY, P. J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, W. M. CHEN und I. A. BUYANOVA. *Phys. Rev. B*, **69**: 245305, 2004.
- [Tom05] S. TOMIĆ und E. P. O'REILLY. *Phys. Rev. B*, **71**: 233301, 2005.
- [Tre68] A. TREIBS und F. KREUZER. *Liebigs Ann. Chem.*, **718**: 208, 1968.
- [Tsa98] F.-Y. TSAI und C. P. LEE. *J. Appl. Phys.*, **84**: 2624, 1998.
- [Var67] Y. P. VARSHNI. *Physica*, **34**: 149, 1967.
- [Vol05] K. VOLZ, T. TORUNSKI und W. STOLZ. *J. Appl. Phys.*, **97**: 014306, 2005.
- [Vur03] I. VURGAFTMAN und J. R. MEYER. *J. Appl. Phys.*, **94**: 3675, 2003.
- [Wey92] M. WEYERS, M. SATO und H. ANDO. *Jpn. J. Appl. Phys., Part1*, **31**: 853, 1992.
- [Wol84] D. J. WOLFORD, J. A. BRADLEY, K. FRY und J. THOMPSON. In *Proc. 17th Int. Conf. On Physics of Semiconductors*, (Herausgegeben von J. D. CHADI und W. A. HARRISON), Seite 627. Springer-Verlag, New-York, 1984.
- [Xin99] H. P. XIN und C. W. TU. *Appl. Phys. Lett.*, **75(10)**: 1416–1418, 1999.
- [Zim97] R. ZIMMERMANN und E. RUNGE. *phys. stat. sol. (a)*, **164**: 511, 1997.

# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all den Menschen danken, die mir in den letzten Monaten mit Rat und Tat zur Seite standen, die mich sowohl fachlich als auch moralisch unterstützt haben und ohne die diese Arbeit so nicht zustande gekommen wäre [Klo01].

Grazie mille





# Wissenschaftlicher Werdegang

KRISTIAN HANTKE

geboren am 31.03.1976

in Neubrandenburg, Mecklenburg-Vorpommern.

|                   |   |
|-------------------|---|
| 05/1995           | Abitur, Gymnasium Philippinum, Weilburg/Lahn (Hessen)   |
| 07/1995 - 06/1996 | Grundwehrdienst, Homberg/Efze   |
| 10/1996 - 07/1999 | Physikstudium, Philipps-Universität, Marburg/Lahn   |
| 08/1999 - 07/2000 | Physikstudium, MIST, Manchester (Großbritannien)  |
| 08/2000 - 10/2002 | Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg/Lahn  |
| seit 11/2002      | Promotion, Philipps-Universität, Marburg/Lahn<br>Arbeitsgruppe „Experimentelle Halbleiterphysik“<br>bei Prof. Dr. W. W. Rühle |

